

# Disseny d'un BIOREACTOR per obtenir etilè

*A partir del microorganisme *Saccharomyces cerevisiae**



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria  
Industrial de Barcelona



**Autora:** Anna Alboquers Puigdomènech

**Tutor:** Jordi Bou

**Data d'entrega:** Gener 2017

**Estudis:** Grau en Enginyeria Química

**Centre:** Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona

## Resum

El treball que es presenta a continuació, pretén demostrar que és possible obtenir etilè per altres vies que no estiguin relacionades amb l'ús de combustibles fòssils o bé derivats del petroli.

Bàsicament s'estructura en dues parts; en la primera es fa esment de la problemàtica de l'actual via d'obtenció de l'etilè i es presenten un recull d'alternatives que permeten obtenir aquest producte de manera natural.

Per remarcar la importància de l'estudi realitzat, s'expliquen detalladament quines són les propietats i característiques que presenta l'etilè, així com la seva enorme importància dins de l'àmbit industrial, essent una de les matèries petroquímiques més importants del moment.

Aquest primer bloc teòric es complementa amb informació referent a la importància de les biorefineries i la química sostenible. Així com també es defineixen els diferents tipus de fermentadors i reactors que es poden utilitzar en cada cas per a l'obtenció d'etilè, de manera que en funció de les propietats que presenta cadascun d'ells s'ha acabat escollint el disseny final del bioreactor d'aquest projecte, el qual ha requerit un estudi previ de diferents paràmetres com serien el subministrament d'oxigen, la temperatura, el pH, la durada del cicle, l'esterilització del medi, la producció i el posterior rentat del producte.

En la segona part s'estudia en detall una de les alternatives presentades a la part teòrica, la qual s'ha cregut la més viable de totes per a dur a terme el projecte. Es tracta d'utilitzar el llevat *Saccharomyces cerevisiae*, el qual en ser mesclat amb les quantitats adients de glutamat i glucosa, permet obtenir etilè de forma natural. La reacció presenta un caràcter àcid, amb un pH de 5 i es duu a terme a una temperatura de 30°C. Pel que fa al sistema motor, l'hèlix presenta una velocitat d'agitació de 300 rpm, essent la capacitat del recipient de 100 L de líquid i 50 L de gas.

Posteriorment amb aquestes dades es procedeix a dissenyar el bioreactor, el disseny del qual apareix en els últims apartats del projecte, junt amb els plànols de construcció del bioreactor, i un extens estudi econòmic i mediambiental.

Aquest estudi mostra la sostenibilitat i rendibilitat econòmica del treball, essent el cost final del projecte de 20903€, amb un consum elèctric anual del motor de 14387kWh, que d'acord amb l'Oficina Catalana del Canvi Climàtic equival a un impacte sobre l'escalfament global de 4345 kg CO<sub>2</sub>.

Finalment, un cop s'arriba al final de la lectura del treball, es vol aconseguir que el lector s'adoni de la importància d'invertir en la recerca de vies renovables per obtenir productes d'ús quotidià, la demanda dels quals ha augmentat exponencialment, com seria el cas dels plàstics, els quals s'obtenen a partir del processament de l'etilè.

## Índex

Resum.....	1
1. Introducció .....	5
1.1. Motivació del projecte .....	5
1.2. Abast del projecte .....	6
2. Objectius .....	8
2.1. Objectius generals.....	8
2.2. Objectius particulars .....	8
3. Teoria 1: Les biorefineries i la química sostenible .....	9
3.1. Importància i funció de les biorefineries.....	9
3.2. Què és la química sostenible?.....	10
4. Teoria 2: Microorganismes i els seus processos fermentatius .....	11
4.1. Què és un microorganisme? .....	11
4.2. Quins són els processos fermentatius dels microorganismes?.....	11
4.3. Cinètica de creixement microbià.....	12
5. Teoria 3: Bioreactors i fermentadors .....	14
5.1. Què és un bioreactor?.....	14
5.1.1. Aplicacions dels bioreactors.....	15
5.2. Què és un fermentador? .....	15
5.2.1. Factors físico-químics que permeten controlar el rendiment de les fermentacions .....	18
5.3. Tipus de reactors.....	20
5.3.1. Selecció i comparació dels diferents tipus de reactors .....	24
6. Teoria 4: L'etilè i les diferents vies d'obtenció.....	26
6.1. L'etilè.....	26
6.2. Vies d'obtenció d'etilè.....	29
6.2.1. Microorganismes, fongs i bacteris .....	30
6.2.2. Vies biològiques.....	32
6.2.3. Síntesi de la metionina.....	33
6.2.4. Producció d'etilè gràcies al llevat <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	36
6.2.5. Articles científics i documentació relacionada .....	43
7. Material i equips.....	44
8. Resultats.....	45
8.1. Temperatura.....	45

8.2.	pH .....	45
8.3.	Creació d'inòcul i esterilització del medi.....	45
8.4.	Substrat .....	46
8.5.	Subministrament d'oxigen .....	46
8.6.	Selecció del fermentador i dades generals .....	46
9.	Disseny del fermentador .....	52
9.1.	Condicions essencials d'operació.....	52
9.2.	Parts essencials del fermentador .....	52
9.2.1.	Recipient cilíndric i cúpula.....	52
9.2.2.	Obertures .....	54
9.2.3.	Vàlvules de control.....	55
9.2.4.	Agitador i motor .....	55
9.2.5.	Sistema de control del pH (pH-metre) .....	56
9.2.6.	Sistema de control de temperatura (termòmetre).....	57
9.2.7.	Sistema d'aeració i circulació de fluids .....	57
9.2.8.	Escalfador / resistència calefactora .....	58
9.2.9.	Sistema d'extracció de gasos .....	58
9.2.10.	Altres .....	58
9.3.	Disseny .....	59
9.3.1.	Vistes del bioreactor .....	65
9.3.2.	Isomètrica.....	67
9.3.3.	Dimètrica .....	68
9.3.4.	Trimètrica .....	69
9.3.5.	Altres vistes .....	70
9.3.6.	Plànols .....	73
9.4.	Fitxa tècnica de l'etilè.....	77
9.5.	Seguretat.....	77
10.	Estudi econòmic .....	79
10.1.	Bioreactor.....	79
10.1.1.	Recipient cilíndric i cúpula.....	79
10.1.2.	Cargols i juntes .....	80
10.1.3.	Vàlvules .....	80
10.1.4.	Agitador i motor .....	80
10.1.5.	Resistència calefactora.....	81

10.1.6.	Sistema d'aeració .....	81
10.1.7.	pH-metre .....	81
10.1.8.	Termòmetre .....	81
10.2.	Elements de seguretat .....	83
10.3.	Reactius .....	83
10.4.	Muntatge.....	84
10.5.	Cost del projecte .....	84
11.	Estudi de l'impacte ambiental.....	85
11.1.	Càlcul de les emissions del procés .....	85
11.2.	Conclusions sobre els efectes de l'impacte ambiental .....	86
12.	Planificació del projecte .....	87
13.	Conclusions .....	88
14.	Agraïments .....	89
15.	Bibliografia .....	90
15.1.	Referències bibliogràfiques text.....	90
15.2.	Referències bibliogràfiques imatges .....	94
15.3.	Bibliografia complementària .....	95
16.	Annex I.....	97
16.1.	Aeració .....	97
16.2.	Agitació.....	97
16.3.	Disseny estàndard del sistema d'agitació .....	98
16.4.	Càlcul del sistema d'agitació .....	99
17.	Annex II.....	103
17.1.	La fermentació de l'etilè a partir de la deshidratació catalítica d'etanol .....	103
17.1.1.	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	105
17.1.2.	HZSM-5 .....	105
17.1.3.	Heteropoliàcids .....	105
17.1.4.	Condicions de reacció.....	106
17.1.5.	Les preocupacions industrials .....	107

## 1. Introducció

El petroli és un líquid de color groc clar tirant a negre, el qual presenta una viscositat variable i una olor característica. Prové de la descomposició anaeròbica de la matèria animal i vegetal. És conegut per la seva importància des del punt de vista científic, tecnològic i econòmic.

Tot i així només el 10% del petroli que s'extreu es fa servir en la síntesi orgànica, i la gran majoria s'utilitza com a font d'energia, és per això que degut a la seva curta vida es busquen alternatives per substituir-lo com serien les energies renovables.

Una de les problemàtiques més importants que presenta és el fort impacte global que genera, ja que contribueix en l'augment de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera, conegut com efecte hivernacle. La realitat d'aquesta problemàtica és més greu del que la gent es pensa ja que es creu que l'efecte hivernacle produirà una variació de les temperatures i les precipitacions que comportarà un augment del nivell del mar i un fort impacte sobre els ecosistemes agrícoles i forestals.

A més a més, la contaminació ambiental a causa del petroli genera la pluja àcida, responsable de l'acidificació del medi i la consegüent alteració de la fauna i la flora, tot i que en aquest cas els seus efectes són més limitats ja que només es noten a les regions properes a les instal·lacions contaminants.

Pel que fa al transport del petroli, al ser una substància altament perillosa s'ha de tractar amb molta cura i un accident pot provocar-ne efectes devastadors com seria el vessament de petroli que causa la destrucció de platges, peixos i aus marines. A més, el petroli és transportat a la refineria en camions i en petrolers, i en ocasions es produeixen abocaments accidentals. Aquests abocaments, especialment els de gran volum, poden resultar molt perjudicials per a la vida salvatge i l'hàbitat de la zona afectada.

Finalment en l'extracció del petroli es produeixen problemes mediambientals en perforar pous i extreure fluids perquè el petroli bombat des de les profundes roques sol anar acompanyat de grans volums d'aigua salada. Aquesta barreja conté nombroses impureses i s'ha de transportar de nou a les roques magatzem o destruir a la superfície.

### 1.1. Motivació del projecte

Davant la problemàtica que s'acaba de presentar i a la gran realitat de l'exhauriment de les matèries primeres s'estan buscant alternatives viables i sostenibles que ens permetin obtenir subproductes del petroli com seria el cas de l'etilè, a partir de processos naturals treballant amb els instruments adequats. D'aquesta manera es pretén posar fi a l'augment de la contaminació ambiental que s'està produint a nivell mundial, aportant el nostre granet de sorra i contribuint en la reducció de l'efecte hivernacle.

La motivació d'aquest projecte per obtenir etilè com a producte final i de manera natural, ve del gran interès que presenta a nivell industrial ja que és la principal matèria a partir de la qual s'obtenen nombrosos productes com serien els plàstics, pintures o detergents, els quals són indispensables en les nostres vides quotidianes.

Una d'aquestes alternatives seria per exemple dissenyar un bioreactor que ens permetés obtenir etilè a partir de la fermentació amb fongs i/o altres microorganismes, dels quals el seu exhauriment no és tan immediat.

Els microorganismes s'obtenen del cicle constant de composició-descomposició de substàncies que té lloc a la biosfera en funció de les condicions mediambientals del moment. Trobem dos processos de descomposició de matèria que es poden produir de manera simultània i síncrona que són el procés aeròbic i l'anaeròbic.

Per altre banda, de processos fermentatius n'hi ha de dos tipus; la fermentació útil o maduració i la fermentació perjudicial o putrefacció. La diferència entre els dos processos es troba en el nivell de descomposició de la matèria, si aquesta s'ha descompost totalment estem parlant de descomposició útil, en canvi si ho ha fet de manera parcial la descomposició es considera perjudicial. De la mateixa manera la dualitat oxidació-fermentació determina el procés de reciclatge de la matèria, si en un medi dominen els microorganismes desintegradors es desenvoluparà una fermentació perjudicial mentre que si predominen els regeneradors la fermentació serà útil.

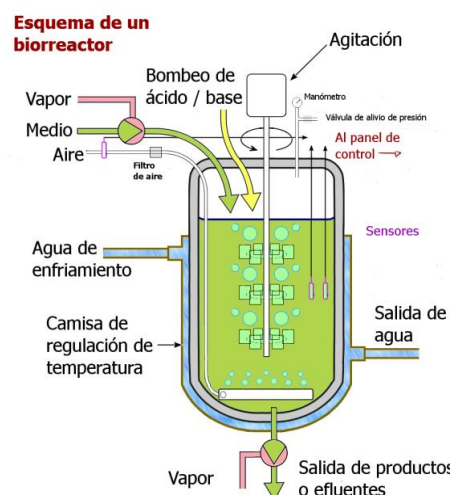
En el cas particular que s'està estudiant ens interessa parlar de fermentació útil gràcies a la qual es pot obtenir etilè a partir de la maduració d'algunes fruites i plantes. Els processos d'obtenció són diversos i es produeixen de forma natural en alguns fruits, ara bé, per obtenir-ne quantitats elevades i poder-ne controlar els nivells de producció és necessari conèixer amb exactitud les propietats i característiques dels diferents microorganismes, és per això que s'ha escollit el *Saccharomyces cerevisiae* per poder dur a terme l'estudi de la reacció.

El *Saccharomyces cerevisiae* és un llevat fàcil de cultivar, utilitzat en la fermentació de begudes i aliments com la cervesa, el pa o el vi. Aquest organisme presenta un interès especial dins la comunitat científica degut a les seves nombroses propietats. Més endavant se n'explicaran en detall les seves característiques principals, així com també s'esmentaran altres processos alternatius per a l'obtenció d'etilè a partir de microorganismes.

## 1.2. Abast del projecte

En aquest projecte es vol dissenyar un bioreactor com el de la Fig. 1, que ens permeti obtenir etilè a nivell de planta pilot, és per això que convé abans de res saber quines són algunes de les característiques bàsiques de qualsevol bioreactor, així com els seus paràmetres de disseny.

Tal i com s'ha estudiat, un bioreactor és un recipient de mida variable en funció de la quantitat de producte que es vulgui obtenir. Acostumen a ser cilíndrics i el material amb el que estan fabricats és d'acer inoxidable, per poder mantenir l'interior del recipient amb unes condicions determinades, evitant d'aquesta manera possibles pèrdues de calor o bé altres efectes adversos que en poden fer variar els resultats.



**Figura 1: Esquema d'un bioreactor [1.1]**

A l'interior del bioreactor es duen a terme diversos processos els quals poden ser aeròbics o bé anaeròbics, amb l'objectiu de mantenir un ambient biològicament actiu.

Pel que fa al disseny dels bioreactors s'ha de tenir clar els paràmetres fonamentals que en poden fer variar els resultats com serien: la quantitat d'oxigen, nitrogen, diòxid de carboni... o bé la temperatura, el pH, la quantitat d'oxigen dissolt, la velocitat d'agitació, entre d'altres. És per això que la majoria de fabricants industrials de bioreactors utilitzen recipients, sensors, controladors, etc. per poder-ne controlar l'estat a l'interior del recipient.

A part d'aquests paràmetres per poder mantenir l'esterilitat del recipient i evitar la formació de microorganismes o fongs no desitjats, convé que el recipient sigui fàcil de netejar i que els seus acabats siguin el màxim arrodonits possibles per evitar incrustacions no desitjades a la superfície.

Un altre complement que s'ha d'incloure en el bioreactor és un agitador, el qual permeti mantenir la quantitat d'oxigen dissolt a uns nivells constants. Aquesta tasca és una de les més complicades ja que s'ha de fer un estudi exhaustiu del tipus de pales necessàries per dur a terme l'agitació, així com tenir un control específic de la velocitat d'agitació ja que una velocitat molt elevada augmenta el consum d'energia i pot ocasionar danys en els microorganismes que es troben a l'interior, degut als esforços de tall excessius.

D'altra banda per mantenir el procés a una temperatura constant és necessari que el bioreactor disposi d'un intercanviador de calor amb efecte refrigerador que permeti contrastar l'increment de temperatura produït a l'interior del recipient.

Per acabar, convé tenir present que qualsevol bioreactor o fermentador es classifica en funció del seu mode d'operació el qual pot ser en discontinu, semi continu o bé continu.



## 2. Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball és dissenyar un fermentador que ens permeti obtenir etilè de manera natural, a partir del llevat *Saccharomyces cerevisiae*.

### 2.1. Objectius generals

La finalitat del projecte és buscar una alternativa rentable i més ecològica que ens permeti substituir l'actual via d'obtenció d'etilè, que és a partir del processament dels residus que s'obtenen de les refineries, les quals emeten alts nivells de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera i contribueixen en l'augment del canvi climàtic.

Per arribar en aquest objectiu s'ha realitzat el disseny a nivell de planta pilot d'un fermentador de 150 L de capacitat, que permet obtenir etilè a partir del llevat *Saccharomyces cerevisiae*. Aquest disseny bé acompanyat d'un estudi econòmic que mostra la futura rendibilitat del projecte.

### 2.2. Objectius particulars

- Estudiar la cinètica de creixement i producció de l'etilè
- Seleccionar el tipus de fermentador per a una planta pilot
- Presentar un disseny original del fermentador; que inclogui: el volum, l'agitació, alimentació, materials, control...
- Proposar un pla d'operacions que inclogui la seguretat del procés

Per arribar en aquests objectius i dissenyar el fermentador adequat, cal tenir clars els criteris que apareixen a la Taula 1:

**Dissenyar per a que funcioni asèpticament durant tot el temps que dura l'operació**

**Proporcionar un sistema adequat d'aeració i agitació per obtenir les necessitats metabòliques dels microorganismes**

**El consum d'energia ha de ser el mínim possible**

**Cal que hi hagi un sistema de control de pH**

**El fermentador ha de tenir un sistema per a la presa de mostres**

**Cal que existeixi un sistema de control de temperatura**

**Reduir al mínim les pèrdues per evaporació**

**El disseny del tanc ha de ser tal que les operacions laborals durant el funcionament, recol·lecció, neteja i manteniment siguin mínimes**

**El tanc ha de ser versàtil per a l'aplicació de diverses modalitats de processos**

**Les superfícies internes del tanc han de ser llises i unides per soldadures**

**La geometria del fermentador ha de ser similar a la d'altres tancs més petits o majors de la planta o als de la planta pilot per poder reduir els processos a diferents escales**

**S'han d'utilitzar els materials més barats que produeixin resultats satisfactoris.**

**Cal que existeixi un servei adequat de recanvis pel fermentador.**

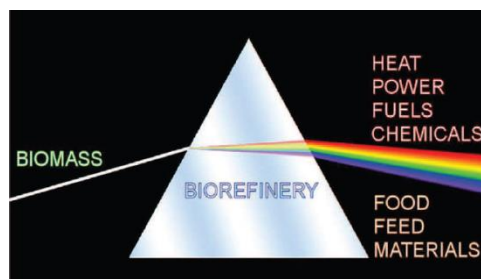
**Taula 1: Criteris a seguir en dissenyar un bioreactor**

### 3. Teoria 1: Les biorefineries i la química sostenible

#### 3.1. Importància i funció de les biorefineries

En els darrers anys polítiques diverses d'arreu del món estan lluitant per aconseguir un sistema industrial lliure de contaminació, per evitar la progressiva destrucció del planeta.

A nivell industrial s'aposta per el procés "bio" en el qual es pretén reduir les emissions de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera amb el menor desgast energètic possible i reduint la quantitat de matèria primera utilitzada [1]. D'aquesta manera ens movem en la direcció més sostenible possible que a la vegada permet disminuir els costos energètics de les empreses que contribueixen en el procés.



**Figura 2: Procés d'una biorefineria [1.2]**

La biomassa s'obté a partir de productes i subproductes de la matèria animal i vegetal que poden ser utilitzats com a font d'energia renovable.

Dins d'aquest àmbit, les biorefineries tenen un paper importantíssim en la transformació de la biomassa, ja que s'encarreguen del processament sostenible de la matèria per obtenir-ne productes comercialitzables i energia, tal i com es mostra a la Fig.2. Per tant, es considera com a biorefineria qualsevol instal·lació, procés o planta, capaç de processar la matèria primera provinent de la biomassa i transformar-la en matèria útil [1].

En les refineries es diferencien diferents aspectes entre els quals cal destacar els pretractaments mecànics, les conversions termoquímiques, enzimàtiques, microbianes, entre d'altres. Utilitzen tot tipus de biomassa provinent de la desforestació, l'agricultura, les indústries...

Els productes que s'obtenen en les biorefineries poden ser tan productes intermedis com productes finals, i s'espera que ajudin a contribuir en un augment de la competitivitat i riquesa dels diferents països. Millorant-ne la qualitat de vida i responent a la necessitat del subministrament d'una àmplia gamma de productes de base biològica i energia, reduint d'aquesta manera els impactes ambientals, i contribuint en una política més social, econòmica i ambientalment sostenible [2].

El valor econòmic de la biomassa ve determinat pels ingressos procedents dels diferents productes que es troben en el mercat així com els respectius costos de producció. En la majoria dels casos els productes que presenten un alt valor de mercat estan associats amb els costos de producció més elevats i viceversa. Aquests costos són els que acaben influenciant en la viabilitat econòmica de les biorefineries.

En comparar els preus dels combustibles fòssils amb la biomassa s'observa com els darrers augmenten en el cas de la síntesi química de productes i en la producció d'energia. Aquest fet es podria evitar convertint la biomassa directament en energia i d'aquesta manera es podria substituir el consum de combustibles fòssils [3].

### 3.2. Què és la química sostenible?

La química sostenible és una àrea de l'enginyeria química, centrada en el disseny de productes i processos que redueixen al mínim l'ús i generació de substàncies perilloses. Consisteix en el disseny de diferents processos químics que permetin reduir o eliminar la quantitat de productes químics utilitzats, evitant la generació de productes perillosos. Se centra en els enfocaments tecnològics per a la prevenció de la contaminació i la reducció del consum de recursos no renovables [4].

Alguns dels estudis que s'han anat realitzant al llarg dels últims anys, demostren que el consum d'algunes substàncies químiques està estretament lligat a l'augment de malalties en la salut de les persones com seria l'aparició del càncer. Això ha fet que des de les institucions governamentals es comencessin a prendre mesures més dràstiques de protecció i prevenció per eliminar les emissions i el consum d'aquest tipus de contaminants.

Actualment les seves bases en resumeixen en 12 principis fonamentals, especificats per l'agència de protecció ambiental. Aquests principis són els següents [5]:

1. Prevenció: sempre és millor prevenir des de l'inici la generació de residus tòxics, que eliminar-los un cop s'han creat.
2. Economia atòmica: es basa en el disseny de mètodes sintètics que permeten obtenir la major quantitat de producte final possible, és un mètode selectiu que permet minimitzar la formació de subproductes i de residus.
3. Ús de les tecnologies més segures: sempre s'ha de dissenyar els diferents processos de manera que els productes obtinguts presentin el menor efecte possible sobre la salut humana o el medi ambient.
4. Disseny de productes químics més segurs: que permetin reduir la toxicitat dels diferents productes.
5. Ús de dissolvents i productes auxiliars: s'ha d'evitar tan com sigui possible o almenys reduir-ne la quantitat.
6. Eficiència energètica: s'ha d'intentar treballar a temperatura ambient i a pressió atmosfèrica, per reduir l'impacte ambiental i econòmic.
7. Ús de matèries primeres renovables: s'ha d'evitar l'ús de matèries no renovables les quals amb el temps es van exhaurint, ja que contribueixen en la no viabilitat dels projectes.
8. Reducció de derivats: evitar la formació de derivats els quals requereixen un tractament addicional.
9. Catàlisi: es preferible utilitzar catalitzadors el més selectius possibles.
10. Degradació controlada: s'ha de dissenyar el procés de manera que al final de la vida útil d'un producte, aquest no resti en el medi ambient.
11. Anàlisi en temps real per a la prevenció de la contaminació: convé motoritzar i controlar en temps real la formació de substàncies potencialment perilloses.
12. Reducció del potencial d'accidents químics: les substàncies seleccionades en la realització dels diferents processos químics han de permetre minimitzar el risc d'accidents.

## 4. Teoria 2: Microorganismes i els seus processos fermentatius

### 4.1. Què és un microorganisme?

Es defineix com a microorganisme o microbi, aquell organisme viu infinitament petit que a escala natural és imperceptible per l'ull humà i requereix d'equipaments especials per ser visualitzat a través d'un microscopi, tal i com s'observa a la Fig. 3. Pot ser unicel·lular o multicel·lular [6].

Els microorganismes existents són molt diversos i inclouen tot tipus de bacteris, arqueobacteris i la majoria de protozous. Aquest grup també conté algunes espècies de fongs, algues i certs animals microscòpics. S'acostumen a trobar a la biosfera, incloent el sòl, les aigües termals i l'interior de roques.

A nivell individual són crucials per al reciclatge de nutrients en els ecosistemes, ja que actuen com a descomponedors, i presenten un paper molt important en el camp de la biotecnologia, intervenint en la preparació d'aliments i begudes tradicionals.

Ara bé, també s'ha de tenir en compte que no tots els microorganismes són bons ja que n'hi ha de patògens, els quals causen la malaltia i fins i tot la mort de nombroses plantes i animals.



**Figura 3: Imatge d'un microorganisme [1.3]**

Des d'un punt de vista històric, els microorganismes van ser les primeres formes de vida que es van desenvolupar al planeta Terra, i han tendit en evolucionar molt ràpidament. La majoria de microorganismes i bacteris són capaços d'intercanviar lliurement gens a través de la conjugació, transformació i transducció entre espècies àmpliament divergents. Aquesta transferència horitzontal de gens, juntament amb una elevada taxa de

mutació i molts altres mitjans de variació genètica, han permès en els microorganismes de sobreviure en entorns nous i respondre als canvis ambientals que s'han anat produint al llarg dels anys [7].

En el camp de la medicina aquesta ràpida evolució és molt important, ja que ha donat lloc al desenvolupament recent de bacteris patògens els quals són resistents als antibiòtics moderns.

### 4.2. Quins són els processos fermentatius dels microorganismes?

Pel que fa als processos fermentatius, fan referència a l'activitat microbiana que hi ha en un medi determinat, fenomen estretament lligat amb el desenvolupament de microorganismes, on cada microorganisme és específic per a cada tipus de fermentació.

S'entén per fermentació, el procés metabòlic que allibera energia, en el qual els organismes que hi intervenen converteixen nutrients com el midó o el sucre (hidrats de carboni), en alcohols o àcids. Un clar exemple seria el cas del llevat, el qual realitza la fermentació per a l'obtenció d'energia mitjançant la conversió de sucre en alcohol. Un altre cas seria el dels bacteris, els quals realitzen la fermentació per a la conversió de carbohidrats en àcid làctic.

En la majoria de les reaccions de fermentació, la conversió d'energia en els organismes vius es duu a terme a partir d'una reacció redox, on la diferència de potencial redox del substrat i el producte final proporcionen energia suficient per a la síntesi de la reacció. En aquest tipus de reaccions, l'oxidació d'un substrat coincideix amb la reducció d'un altre substrat intermedi, derivat de l'oxidació [8].

En referència als processos fermentatius s'estan produint noves millores com serien el desenvolupament de soques per a produir enzims específics i obtenir millors rendiments en els processos clàssics o en nous processos fermentatius dels quals s'ha conegut la via bioquímica i que poden aplicar-se a la producció industrial.

Hi ha molts tipus de fermentacions segons el tipus de productes i substàncies implicats. Aquestes poden ser naturals, quan les condicions mediambientals faciliten la interacció dels diferents microorganismes que hi ha en el medi; o bé artificials, quan es fan reaccionar els diferents compostos propiciant el contacte dels diferents reactius i obtenint les condicions idònies en cada cas.

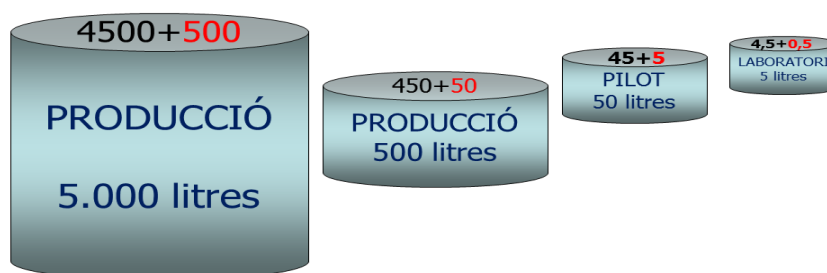
El procés de fermentació més conegut és el de la fermentació alcohòlica, el qual s'obté per bacteris com *Zymomonas* o ve a partir del llevat essent el microorganisme *Saccharomyces cerevisiae* el més utilitzat en aquests casos [8].

També trobem altres tipus de fermentació com serien la fermentació làctica, l'acètica o la butírica entre d'altres.

### 4.3. Cinètica de creixement microbià

El creixement de microorganismes a vegades és difícil de quantificar per mètodes directes, és per això que convé utilitzar una fórmula concreta on aparegui l'índex de creixement microbià,  $\mu$  constant. Aquest sistema es coneix com un escalat de procés, el qual consta d'una línia de producció on tindriem diferents fermentadors funcionant de forma cooperativa.

A continuació a la Fig.4, es mostra un esquema on es reflecteix de manera aproximada la capacitat de producció, en funció de la quantitat de producte que es vulgui obtenir.



**Figura 4: Esquema dels diferents nivells de producció**

La fórmula utilitzada per realitzar el càlcul de producció seria la següent:

$$p = p_0 \cdot e^{\mu \cdot \Delta t} \rightarrow \Delta t = \frac{\ln(p/p_0)}{\mu}$$

**Eq. 1**

On  $p$  fa referència a la concentració de producte, i és igual a  $p_0$  quan el temps  $\Delta t=0$ .

Amb aquesta igualtat es pot observar com l'equació no és vàlida en el cas del creixement microbià, ja que no es podria formar cap producte  $p$  quan iniciéssim el procés amb  $p_0=0$ .

Per fer possible la determinació de l'augment de la concentració de microorganismes s'hauria d'afegir a l'equació el terme  $qN$ , equivalent a  $dp/dt=qN$ , d'aquesta manera l'equació final seria:

$$p = p_0 + \frac{(qN_0)}{\mu} \cdot (e^{\mu \cdot \Delta t} - 1)$$

**Eq. 2**

En la nova equació, la formació de producte depèn tan de l'activitat de les cèl·lules que formen el producte ( $qN_0$ ), com del seu índex de creixement microbià ( $\mu$ ), i l'equació acaba donant informació de com aquests paràmetres es veuen afectats per tractaments diferents [9].

Pel que fa en el cost de producció si observem la Taula 2, referent a un escalat de procés i la comparem amb la Taula 3, corresponent a una sola producció, podem veure com l'escalat d'un procés és més econòmic que la producció completa, ja que en 1 mes s'aconsegueixen 4 produccions amb un cost de 444400, mentre que si s'utilitza 1 dipòsit amb capacitat de 5000 litres, en un mes s'aconsegueix una producció amb un cost de 400000.

	Cost	Concepte
	<b>100</b>	1 setmana, laboratori
	<b>1000</b>	1 setmana, escala pilot
	<b>10000</b>	1 setmana, producció 500 l
	<b>100000</b>	1 setmana, producció 5000 l
<b>Total</b>	<b>111100</b>	<b>4 setmanes</b>

**Taula 2: Escalat de procés**

	Cost	Concepte
	<b>100000</b>	1 setmana, laboratori producció 5000 l
<b>Total</b>	<b>111100</b>	<b>4 setmanes</b>

**Taula 3: Producció completa**

[10]

## 5. Teoria 3: Bioreactors i fermentadors

### 5.1. Què és un bioreactor?

Un bioreactor és un recipient o sistema que manté un ambient biològicament actiu, en el qual es pot originar de manera efectiva el producte desitjat. En alguns casos, en els bioreactors es duen a terme processos químics que involucren organismes o substàncies bioquímicament actives derivades d'aquests organismes. Aquest procés pot ser aeròbic o anaeròbic.

En termes generals un bioreactor busca mantenir certes condicions ambientals propícies, les quals s'han d'especificar clarament a l'hora de realitzar-ne el disseny. Aquestes condicions inclouen el grau d'agitació, el pH, la temperatura, la concentració d'oxigen, entre d'altres [11].

L'elecció d'un bioreactor on dur a terme les diferents reaccions i transformacions és una de les parts més importants a l'hora de realitzar qualsevol procés fermentatiu. Per escollir el bioreactor idoni en cada cas, s'han de tenir presents les diferents necessitats dels diversos tipus de microorganismes, cèl·lules o enzims, les quals han permès substituir el típic reactor discontinu agitat per una àmplia gamma de sistemes de reacció els quals s'explicaran més endavant.

Pel que fa a les dimensions dels bioreactors, aquestes poden variar en diferents magnituds en funció de si es treballa amb un cultiu ( $< 1\text{m}^3$ ), un agitador (100-1000 mL), un fermentador de laboratori (1-50 L), escala pilot ( $0.3\text{-}10\text{ m}^3$ ), o fins a una planta industrial ( $2\text{-}500\text{m}^3$ ).

El disseny i el sistema d'operació depèn bàsicament de la producció d'organismes, el nivell òptim d'operació per a dur a terme la fermentació, el valor del producte resultant i l'escala de producció. Si el que es vol és que el disseny sigui l'òptim cal tenir present que en el cas de volums grans es requereix un producte de cost baix, mentre que per a productes de cost més elevat s'ha de treballar amb volums més petits per no malgastar producte.

Per acabar, cal tenir presents alguns aspectes que poden influenciar en la reacció fent que el producte resultant no sigui el desitjat [11]. A continuació s'enumeren alguns casos.

- És important controlar les concentracions inicials dels productes que es volen fer reaccionar, les quals han de ser relativament baixes per evitar que els substrats reaccionin amb els productes i inhibeixin el procés.
- Algunes substàncies s'han de regular mantenint-les en unes condicions determinades ja que poden influenciar en el grau i el mecanisme de reacció, dificultant la regulació de la mescla.
- Els microorganismes poden contaminar les mostres a analitzar ja que són sensibles a canvis bruscs o pertorbacions en les condicions del medi, és per això que els processos s'han de realitzar en àrees extremadament controlades.
- En contrast amb els enzims que es troben completament aïllats o els catalitzadors químics, algunes substàncies poden patir mutacions durant la reacció originant productes no desitjats.

Finalment un cop estudiats aquests paràmetres per posar en funcionament el sistema cal tenir present el capital d'inversió i els costos extres que hi pugui haver, ja que en cas de presentar

un nivell d'eficiència baix que no permeti obtenir beneficis s'haurà de descartar el disseny i redissenyar de nou.

### 5.1.1. Aplicacions dels bioreactors

Com qualsevol altre instrument, els bioreactors presenten varies aplicacions, entre elles cal destacar:

- La producció d'enzims, proteïnes i anticossos, corresponent a un procés per lots en el que s'omple el reactor per complet i un cop transcorregut el temps de reacció es torna a buidar. La pressió i el volum del reactor s'han de monitoritzar contínuament per poder obtenir un producte final d'alta qualitat.
- Tractament d'aire contaminat (bio-depuració), en aquest cas el bioreactor s'utilitza per consumir els microbis que es poden trobar en una corrent d'aire contaminat, desintegrant-los en un medi determinat.
- Depuració d'aigües residuals, en el cas de revisions crítiques, pel tractament d'aigües residuals i domèstiques, aigües industrials, tractaments per a la purificació d'aigües... L'aplicació d'aquestes tecnologies permet la separació del fang i el líquid a través de membranes, obtenint una millor depuració de les aigües.
- Biolixivació de minerals, cultiu de cèl·lules, enginyeria de teixits, entre d'altres.

### 5.2. Què és un fermentador?

Un fermentador és un cas particular de bioreactor estèril, utilitzat específicament per dur a terme els processos de fermentació, on els microorganismes tenen l'habilitat d'aconseguir qualsevol conversió que impliqui compostos orgànics solubles en aigua, mitjançant unes complexes seqüències de reaccions catalitzades per enzims [12].

En general aquests processos són discontinus, de manera que es manté el fermentador aïllat de l'entorn exterior durant el seu període de funcionament i, s'obre únicament durant l'etapa inicial de càrrega de nutrients i l'etapa final de retirada de productes.

En un sentit més ampli, s'entén per fermentació tot procés en què el producte desitjat és obtingut pel creixement controlat i/o per l'activitat d'un microorganisme.

De fermentadors n'hi ha de molts tipus, per una banda trobem els fermentadors que s'utilitzen en cultius estàtics, com serien els tubulars o els de flux de pistó, entre els quals trobem els de partícules (llit fix o llit fluïditzat), i els de pel·lícula o biofilm. I per altra banda trobem els fermentadors que s'utilitzen en els cultius agitats, els quals es detallen a continuació:

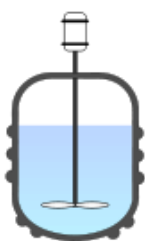


Fig. 5: Reactor discontinu

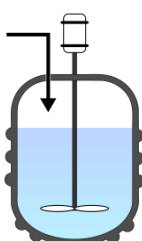


Fig. 6: Reactor continu-alimentat

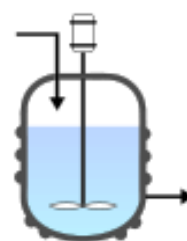


Fig. 7: Reactor continu



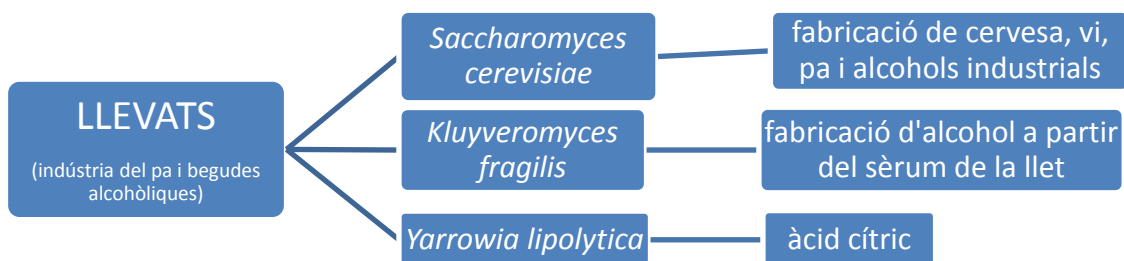
En primer lloc trobem els cultius en discontinu o també anomenats batch (Fig. 5), on tenim un sistema tancat en el qual el medi de cultiu és estanc. En aquest cas s'afegeixen els nutrients concentrats a l'inici del procés i no es tornen a afegir més, de manera que la fermentació finalitza quan s'assoleix la conversió requerida, presentant el medi de cultiu unes condicions de fermentació òptimes.

Seguidament, com a terme intermig trobem els cultius en continu-alimentat o també anomenats fed-batch o semi-batch (Fig.6), els quals tenen un caràcter estanc, tot i afegir-hi diferents nutrients al llarg de la reacció per permetre un major creixement o una producció més efectiva de microorganismes secundaris.

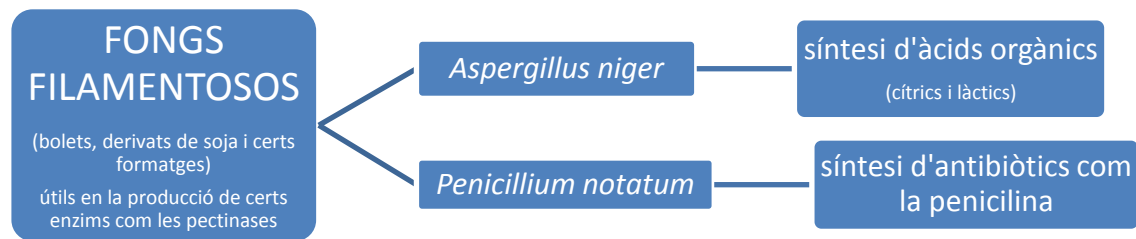
En aquest cas els nutrients s'afegeixen esglaonadament a mesura que progressa la fermentació, mantenint constant la concentració de nutrients durant tot el procés. L'avantatge d'aquests fermentadors respecte els fermentadors en discontinu, és que permeten solucionar la limitació de creixement que implica la restricció en la concentració de nutrients inicial. Ara bé, cal tenir present que en aquests cultius on la fermentació es realitza a partir de la introducció de nous nutrients en el medi, els elements crítics de la solució s'han d'afegir en petites concentracions a l'inici de la fermentació, i se seguiran introduint en dosis més reduïdes al llarg de tot el procés de fermentació.

Finalment, trobem els cultius en continu o també coneguts com a CSTR (Fig.7), on el sistema de cultiu és obert. En aquest cas els nutrients s'afegeixen de manera continua a l'interior del reactor, tot extraient una quantitat equivalent a la introduïda, de manera que els nous medis aporten nutrients diferents al sistema tot eliminant el medi de cultiu ja utilitzat pels microorganismes. Això fa que els microorganismes es mantinguin en fase de creixement durant un període de temps prolongat, en el qual es va regenerant el medi de cultiu a mesura que es van introduint i extraient els diferents nutrients. El procés es realitza a velocitat constant amb l'objectiu de mantenir el volum total del recipient invariable. L'únic inconvenient que presenta aquest sistema és la dificultat de mantenir l'estabilitat del medi, ja que hi ha més possibilitats de contaminació de la mostra [13].

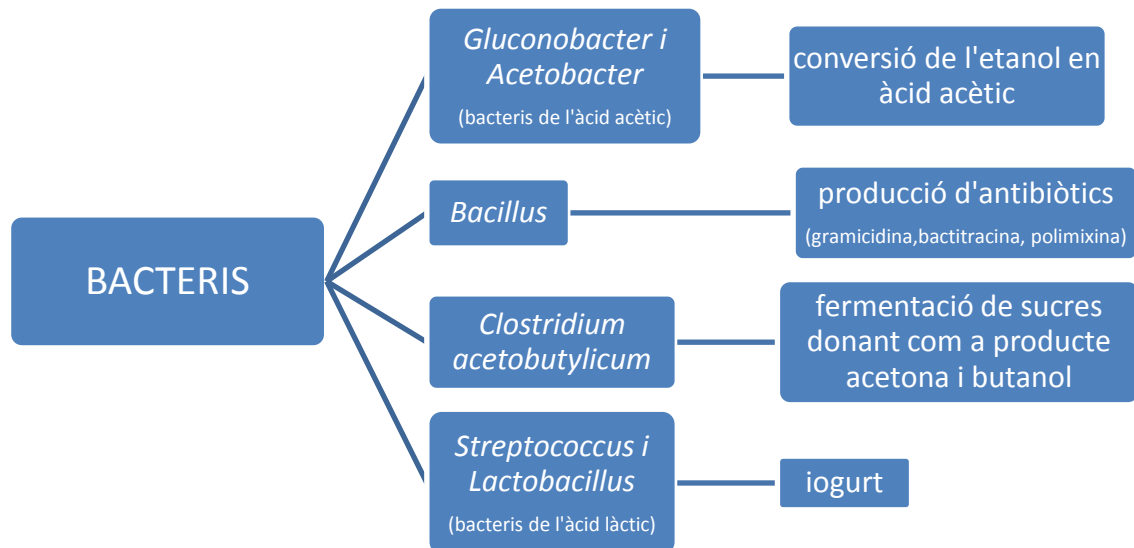
A nivell industrial en estudiar els fermentadors convé tenir present quins són els microorganismes més utilitzats en les diferents reaccions. Aquests es classifiquen de la següent manera:



**Esquema 1**



**Esquema 2**



**Esquema 3**

En quan als processos de fermentació, aquests consten de diverses etapes, i requereixen tenir presents una sèrie de factors que podrien intervenir en els resultats finals del procés.

Per començar, cal assegurar-se que les condicions de creixement dels microorganismes siguin les òptimes en el medi de cultiu escollit, això permet controlar els resultats finals i intervenir en cas que es desviïn molt dels esperats. Seguidament, s'ha d'esterilitzar el medi de cultiu i l'equip abans d'iniciar qualsevol procés de fermentació, ja que una petita contaminació de la mostra pot fer variar els resultats dràsticament. A més a més, un cop l'equip està net i preparat per ser utilitzat, s'ha de comprovar que les petites impureses que puguin aparèixer no afectin a la conversió final. I per acabar ens hem d'assegurar que els factors físico-químics de la reacció no afectin en el rendiment de les fermentacions, aquests factors inclouen el manteniment d'un pH constant, el control de la quantitat d'oxigen dissolt, una temperatura controlada, i uns nivells d'agitació òptims per el procés. Un cop realitzats aquests passos, la recuperació final del producte es fa extraient o bé purificant la mostra.

Finalment, pel que fa als costos de les matèries primeres, aquests es veuen incrementats a causa de l'aeració del tanc i la baixa conversió del substrat. Actualment s'estan buscant noves tècniques que en permetin reduir el preu final del producte, com seria per exemple utilitzar substrats més barats, o bé investigar noves tècniques que ajudin a obtenir rendiments més alts en quan a l'aeració.

### 5.2.1. Factors físico-químics que permeten controlar el rendiment de les fermentacions

#### a) *pH*

El pH és un dels paràmetres més importants que s'han de regular, ja que durant el creixement de microorganismes a l'interior del fermentador, els metabòlits cel·lulars són alliberats al medi, originant canvis de pH en el cultiu. Per evitar-ne aquests canvis convé afegir un àcid o una base en el moment que es detecti una variació, i mesclar-ho ràpidament per mantenir el pH invariable. Pel que fa als valors de pH òptims per al creixement de microorganismes aquests es troben entre 5,5 i 8,5 [14].

#### b) *Quantitat d'oxigen dissolt*

En qualsevol operació de fermentació és necessari controlar l'intercanvi de gasos que hi pugui haver. En concret, s'ha de tenir especial cura en la quantitat d'oxigen, ja que es tracta d'un dels productes metabòlics més importants que podem trobar en qualsevol reacció. Es tracta d'un gas poc soluble, del qual en trobem una quantitat aproximada de 9 mg/L en una solució saturada d'aquest gas en aigua. Aquest contingut és inferior al que trobaríem en aigua pura, ja que es veu influenciat pel medi de cultiu.

Per descriure'n la solubilitat s'utilitza la llei de Henry:

$$c = H \cdot p \quad \text{Eq. 3}$$

On es relaciona la solubilitat de l'oxigen dissolt en funció de la pressió parcial en fase gasosa. En aquesta equació,  $c$  fa referència a la concentració d'oxigen dissolt que hi ha en el moment de la saturació,  $p$  correspon a la pressió parcial del gas en fase gasosa i  $H$  és la constant de Henry, la qual és específica per a cada gas.

A nivell físico-químic, en augmentar la temperatura decreix la solubilitat d'oxigen, de la mateixa manera que en augmentar la concentració d'oxigen en fase gasosa, aconseguim augmentar la proporció d'oxigen en la solució de nutrients. En conseqüència, la pressió més alta d'oxigen s'aconsegueix durant l'aeració amb oxigen pur.

Un cop dissolt l'oxigen, és transferit des de la bombolla de gas a cada cèl·lula individual, de manera que s'han de superar diferents resistències parcialment independents, entre les quals destaquen: la resistència dins la pel·lícula de gas en la interfase, la penetració de la interfase entre la bombolla de gas i el líquid, la transferència des de la interfase al líquid, els moviments dins la solució de nutrients i la transferència a la superfície de la cèl·lula.

Pel que fa a les fermentacions que es duen a terme en organismes unicel·lulars com serien el cas dels bacteris o llevats, el factor més important que controla la velocitat de transferència és la resistència en la interfase entre la bombolla de gas i el líquid. En quan a les cèl·lules microbianes que es troben pròximes a la bombolla de gas, aquestes poden absorbir directament l'oxigen a través de la interfase augmentant la transferència del gas cap a aquestes cèl·lules.

Un factor limitant que trobaríem en els aglomerants de cèl·lules o en les boles de miceli, seria la transferència de gas dins de l'aglomerat.

Finalment, trobem la concentració crítica d'oxigen, que s'utilitza per expressar el valor de la velocitat específica d'absorció d'oxigen. Aquesta concentració crítica acostuma a tenir uns valors concrets per a cada microorganisme, oscil·lant entre el 5% i el 25% dels valors generals de saturació d'oxigen [14].

### *c) Temperatura*

La temperatura és una magnitud física de la matèria, que intervé en la velocitat de creixement dels microorganismes a l'interior dels fermentadors, de manera que els microorganismes que creixen a una temperatura inferior a la òptima tarden més en evolucionar i viceversa. Ara bé, s'ha de tenir present que aquesta temperatura tampoc pot ser molt elevada, ja que podria provocar una resposta d'estrès en el medi, de manera que s'originaria un xoc tèrmic amb la consegüent reducció del rendiment final del procés de fermentació [14].

Per tant, convé mantenir una temperatura constant dins un interval reduït de variació, que actuï al llarg de tot el procés de fermentació, permetent arribar en els rendiments òptims de producció.

S'ha de tenir present que per mantenir la temperatura constant, en ocasions cal afegir un sistema de refrigeració a l'interior del fermentador, com serien les camises d'aigua, les quals permeten regular la temperatura quan aquesta augmenta a causa de l'agitació i de l'activitat metabòlica dels microorganismes.

### *d) Agitació*

L'agitació és una de les accions més importants en els processos de fermentació, la qual permet accelerar el contacte entre dues o diverses fases, de manera que com major sigui l'agitació, millor serà el creixement microbià de la reacció. Ara bé, tampoc ens podem accedir en la velocitat d'agitació, ja que en un determinat moment si se superen els valors òptims es poden trencar les cèl·lules més grans i incrementar la temperatura, provocant un descens en el rendiment de la reacció. El que s'ha d'aconseguir és un equilibri entre la velocitat d'agitació i el nivell de dany que es pugui arribar a causar en el cultiu. És per això, que per obtenir una agitació adequada és essencial que es produeixin els següents efectes:

- Dispersió de l'aire en la solució de nutrients.
- Homogeneïtzació del medi per igualar la temperatura, el pH i la concentració de nutrients a l'interior del fermentador.
- Suspensió dels microorganismes i dels nutrients sòlids.
- Dispersió dels líquids immiscibles.

En una fermentació microbiana pot intervenir-hi qualsevol de les tres fases de la matèria. En la fase líquida s'hi troben les sals dissoltes, els substrats i els metabòlits. En la fase sòlida, les cèl·lules individuals, les boles de miceli i els substrats insolubles o altres productes del metabolisme que puguin participar en la reacció. I finalment, la fase gasosa permet ajustar els nivells de pH i disminuir/eliminar els nivells de CO<sub>2</sub> [14].

En quan als diferents tipus d'agitació que trobem, els podem classificar en tres grups diferents:

- Agitadors rotatius, els quals presenten un sistema mecànic d'agitació.
- Columnes de bombolles, permeten realitzar l'agitació gràcies a la introducció d'aire a sobrepressió.
- Sistema Airlift, pot disposar d'un circuit intern o extern, en el qual la mescla es realitza a partir de les corrents d'aire introduïdes, les quals són responsables de les diferències de densitat dins de les diferents parts del fermentador.

De tots ells el més utilitzat és el sistema d'agitadors rotatius, el qual aporta una transferència de gasos a la cèl·lula eficient, i presenta un disseny més flexible a l'hora d'operar.

### 5.3. Tipus de reactors

Tal i com s'ha comentat en els anteriors apartats, de reactors n'hi ha de molts tipus i convé explicar-ne les característiques més importants de cadascun abans de passar al disseny del bioreactor. Com a terme general tot reactor parteix del següent balanç de matèria a partir del qual es van suprimint i aïllant termes en funció del tipus de reactor seleccionat.

$$M_j(\text{acumula}) = M_j(\text{entra}) - M_j(\text{surt}) + M_j(\text{genera}) - M_j(\text{desapareix})$$

Eq. 4

A continuació s'enumeren alguns dels reactors més utilitzats a nivell industrial, junt amb les seves propietats i característiques:

Reactors agitats: Aquest tipus de reactors presenten la mateixa composició, en un moment determinat de la reacció. Els més comuns són:

- Reactor discontinu (batch), és un reactor que no presenta ni flux d'entrada ni flux de sortida, consta senzillament d'un agitador que s'encarrega d'homogeneïtzar la mescla i el seu disseny és igual al d'un tanc.

Un cop s'obté la mescla desitjada es buida el reactor i es prepara el següent lot sense pèrdues de flux, és a dir, tant el corrent d'entrada com el de sortida són 0, obtenint la següent equació del balanç de massa:

$$\left( \begin{matrix} \text{Materia} \\ \text{ACUMULADA} \end{matrix} \right) = \left( \begin{matrix} \text{Materia} \\ \text{ENTRANT} \end{matrix} \right)^0 - \left( \begin{matrix} \text{Materia} \\ \text{SORTINT} \end{matrix} \right)^0 \pm \left( \begin{matrix} \text{Materia} \\ \text{REACCIONANT} \end{matrix} \right)$$

Eq. 5

$$M_j(\text{acumula}) = M_j(\text{genera}) - M_j(\text{desapareix})$$

Eq. 6

$$\frac{dC}{dt} = -kC \rightarrow \frac{C_t}{C_0} = e^{-kt}$$

Eq. 7

$$V \left( \frac{dC}{dt} \right) = 0 - 0 - kC^n V$$

Eq. 8

On V correspon al volum del reactor, k és la constant de degradació de matèria orgànica, C la concentració i n el grau de la cinètica de reacció.

En el cas de la cinètica de primer ordre l'equació és la següent:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \int_{t_0}^t dt \rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -kt \rightarrow C = C_0 e^{-kt}$$

**Eq. 9**

Pel que fa a l'ús d'aquest tipus de reactors és molt comú quan es processen components tòxics o altament perillosos, tot i així, en processos industrials i aplicacions de control de contaminació són poc pràctics ja que es necessita una entrada i una sortida constant d'aigua per tractar volums relativament grans [15].

- Reactor continu de mescla perfecta: en aquest cas la mescla reaccionant té les mateixes propietats en tots els punts del reactor a causa de l'agitació, i això fa que el corrent d'alimentació adquireixi instantàniament les característiques de la mescla de reacció. Aquest tipus de reactors operen de forma contínua, és a dir, els fluxos d'entrada i de sortida són permanents.

Pel que fa al balanç de matèria seria el següent:

$$\left( \begin{matrix} \text{Materia} \\ \text{ACUMULADA} \end{matrix} \right) = \left( \begin{matrix} \text{Materia} \\ \text{ENTRANT} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{Materia} \\ \text{SORTINT} \end{matrix} \right) \pm \left( \begin{matrix} \text{Materia} \\ \text{REACCIONANT} \end{matrix} \right)$$

**Eq. 10**

$$M_j(\text{acumula}) = M_j(\text{entra}) - M_j(\text{surt}) - M_j(\text{desapareix})$$

**Eq. 11**

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A0} - F_{AS} + 0 - (-r_A)V$$

**Eq. 12**

Podent simplificar l'últim terme en el cas de l'estat estacionari ja que no presenta acumulació de matèria.

$$0 = QC_0 - QC - (-r_A)V$$

**Eq. 13**

En el cas de les reaccions d'ordre zero podem considerar que  $r_A = -k$ , aleshores tindriem:

$$0 = QC_0 - QC - kV$$

**Eq. 14**

$$kV = Q(C_0 - C)$$

**Eq. 15**

$$k \frac{V}{Q} = C_0 - C$$

**Eq. 16**

$$kt = C_0 - C$$

**Eq. 17**

On t correspon al temps de retenció hidràulica del sistema.

D'altra banda, per a reaccions de primer ordre tindríem:

$$r = -kC^1 \rightarrow (\dots) \rightarrow kCt = C_0 - C$$

**Eq. 18**

Una altra alternativa seria tenir en compte que en els reactors de mescla perfecta es produeix una reacció, aleshores passariem a tenir la següent equació del balanç general de matèria:

$$\frac{dC}{dt}V = QC_0 - QC + (-r_A V)$$

**Eq. 19**

Si ara tenim en compte que la reacció és de primer ordre:

$$C + \beta C = \frac{Q}{V} C_0$$

**Eq. 20**

En el cas de que el temps sigui variable:

$$C = \frac{QC_0}{V\beta}(1 - e^{-\beta t}) + C_0 e^{-\beta t}$$

**Eq. 21**

Finalment en l'estat estacionari tenim que la velocitat d'acumulació és zero ( $dC/dt=0$ ) i ens queda:

$$0 = QC_0 - QC - kCV$$

**Eq. 22**

$$C_2 = \frac{C_0}{1 + k(V/Q)}$$

**Eq. 23**

- Bateria de reactors continus de mescla perfecta en sèrie: En aquest cas la velocitat de reacció és baixa a causa de les característiques del flux de mescla perfecta. Això implica que s'obtingui una baixa conversió dels reactius o que es necessiti un gran volum de reacció per assolir conversions altes.

Una possible solució en aquest efecte és treballar amb una bateria en sèrie de reactors de mescla completa, cosa que disminueix el volum total de reacció per arribar a una determinada conversió. En aquest cas la conversió total que s'assolirà amb la bateria de reactors es calcularà com la suma dels increments de conversió dels diversos reactors. Estem parlant doncs d'una situació intermèdia entre un reactor continu de mescla perfecta i un reactor de flux de pistó [15].

Reactors de flux de pistó: no presenten agitació, a mesura que el flux es va desplaçant al llarg del pistó es produeix la mescla en la direcció axial, és a dir, cada recàrrega de fluid feta pel pistó es considera una entitat separada que va baixant pel tub del reactor, d'aquesta manera la composició del fluid va variant.

Pel que fa al temps de reacció aquest es veu influenciat pel moviment del fluid al llarg del conducte, d'aquesta manera hi ha una dependència amb el temps tant en transitori com en estat estacionari. En aquest cas al mantenir-se la velocitat del fluid constant, el temps i la distància recorreguda són incrementals.

A l'hora de desenvolupar l'equació que representa la concentració en funció de la distància dins del pistó s'analitza l'evolució en el temps, tenint present que a mesura que el fluid va circulant apareixen pèrdues i la concentració va disminuint, per tant el balanç de massa que s'obté és el següent:

$$\frac{dm}{dt} = m_{entrant} - m_{sortint} + m_{rxn}$$

**Eq. 24**

$$V \frac{dm}{dt} = 0 - 0 + V \left( \frac{dC}{dt} \right)$$

**Eq. 25**

On  $m_{entrant}=m_{sortint}=0$  ja que no hi ha intercanvi de matèria entre les fronteres del pistó.

En el cas de primer ordre obtindríem la següent expressió:

$$V \frac{dC}{dt} = -VkC$$

**Eq. 26**

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-kt} \rightarrow \frac{C}{C_0} = e^{-kt_0}$$

**Eq. 27**

Si ara tenim en compte que el reactor presenta un flux de pistó amb reacció, s'ha d'afegir a l'equació del balanç anterior, l'expressió referent al diferencial de volum  $\Delta V$ :

$$dV \frac{dC_A}{dt} = F_A - (F_A + dF_A) + 0 - (-r_A)dV$$

**Eq. 28**

Equivalentment s'obté la següent fórmula:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Delta V = (QC|_x) - (QC|_x + \Delta x) + (-r_A)\Delta V$$

Acumulació      Entrada      Sortida      Generació

**Eq. 29**

$\partial C/\partial t$ : variació de la concentració en el temps (g/m<sup>3</sup>s)

C: concentració (g/ m<sup>3</sup>)

$\Delta V$ : diferencial de volum (m<sup>3</sup>)

Q: cabal (m<sup>3</sup>/s)

$r_A$ : velocitat de reacció (g/ m<sup>3</sup>s)



Aquestes equacions són aplicables a qualsevol flux de pistó, a continuació se n'explicaran altres tipus, el més destacat és el reactor de flux de pistó amb recirculació, el qual presenta un major aprofitament de les matèries primeres, així com una major conversió global del sistema i un control adequat de la temperatura per a reaccions de baixa conversió [15].

Es tracta d'un sistema adequat per a reaccions auto-catalítiques ja que fa disminuir el temps de reacció i millora la transferència de matèria en reaccions homogènies.

La diferència bàsica que trobem entre un reactor de flux de pistó i un reactor continu de mescla perfecta és que el volum necessari per aconseguir la mateixa conversió és menor en el cas del reactor de flux de pistó.

Un altre tipus de reactors són els reactors semi-continus, els quals s'usen normalment per a reaccions amb dos reactius. Són reactors de mescla perfecta, és a dir, amb agitació i les seves formes més habituals d'operació són:

- Addició contínua d'un dels reactius sobre l'altre, sense descàrrega simultània de productes. En aquest cas tenim variació de volum.
- Addició contínua d'un dels reactius sobre l'altre amb descàrrega simultània de productes a través d'un sobreeixidor. En aquest cas el volum de la reacció es manté constant.
- Addició continua d'un reactiu gasos sobre l'altre reactiu (líquid), prèviament carregat, mantenint-se el volum de la reacció constant.

El balanç de matèria a considerar seria el següent:

$$A(\text{acumula}) = A(\text{entra}) - A(\text{reacciona})$$

**Eq. 30**

Altres casos particulars de reactors serien el reactor de llit fix i el reactor de llit fluïditzat els quals no seran cas d'estudi en aquest treball.

### **5.3.1. Selecció i comparació dels diferents tipus de reactors**

Un cop es tenen clares les característiques que presenta cada reactor convé estudiar quin d'ells és el més adequat en cada situació, per fer-ho es tenen en compte els següents paràmetres:

#### **5.3.2. Tipus d'operació: en continu o en discontinu**

Principalment depèn de la producció que es farà, de manera que per a produccions grans (més de 10000 tones/any) els sistemes continus són millors, en canvi per a produccions relativament petites a través d'una sèrie d'etapes successives, és millor un reactor discontinu adaptat a les diferents etapes.

#### **5.3.3. Fase dels reactius/productes**

Si les reaccions són en fase gas és recomanable utilitzar només reactors de flux de pistó, en canvi per a reaccions en fase líquida es poden utilitzar qualsevol tipus de reactors.

#### **5.3.4. Condicions d'operació**

El reactor que resisteix més fàcilment a unes condicions d'operació severes (alta pressió i alta temperatura) és el reactor tubular, en canvi el reactor discontinu és el menys adequat per ser utilitzat en aquestes condicions.

Un altre aspecte a tenir en compte és que en les reaccions d'elevada temperatura interessa poder recuperar la calor del corrent de sortida, per fer-ho és més recomanable utilitzar reactors continus.

#### **5.3.5. Temps de residència d'operació**

El reactor en discontinu és inapropiat per a temps de residència curts (inferiors a 15 minuts), en canvi, aquest reactor és apropiat per a temps de residència llargs (entre 10 i 20h). Pel que fa al reactor tubular és el més adequat per a temps de residència d'entre 0.5s i 1h, mentre que el reactor continu de mescla perfecta és més apropiat per a situacions intermèdies (temps de residència de 10 minuts a 4h).

#### **5.3.6. Mida dels reactors continus**

La diferència del volum del reactor depèn de la conversió, de l'estequiometria i de la cinètica de la reacció, com més gran és l'ordre de reacció més gran és la diferència entre els dos reactors, per tant, per a conversions molt petites els dos tipus de reactors tenen el mateix temps de residència i el mateix volum.

#### **5.3.7. Reflexió sobre els temps de residència**

El reactor de flux de pistó i el reactor discontinu són equivalents en el sentit que totes les espècies reactives passen el mateix temps dins del reactor, mentre que el reactor de mescla perfecta té un comportament diferent. Entre aquestes dues situacions límit hi ha reactors que corresponen a un comportament intermedi: el reactor de flux de pistó amb recirculació i els reactors continus de mescla perfecte en sèrie.

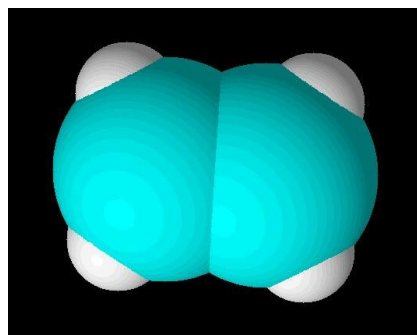
## 6. Teoria 4: L'etilè i les diferents vies d'obtenció

### 6.1. L'etilè

L'etilè,  $C_2H_4$  és un compost químic orgànic consistent en dos àtoms de carboni enllaçats mitjançant un doble enllaç. La seva fórmula química és  $H_2C=CH_2$ , i presenta un pes molecular de 28,52 g/mol. És una de les olefines més importants en el sector de la indústria química, i pertany al grup dels hidrocarburs alifàtics de la família dels alquens.

És un gas incolor i inflamable amb una olor característica que a nivell de propietats físiques, presenta un punt de fusió de  $-169,15^{\circ}C$  i un punt d'ebullició de  $-103,71^{\circ}C$ . Essent la seva densitat de 1,2603 g/L a  $15^{\circ}C$  i en estat gas. Pel que fa al seu punt crític, la temperatura és de  $9,90^{\circ}C$ , la pressió de 5,117 MPa i la seva densitat de  $0,21\text{ g/cm}^3$ . A més a més, és soluble en aigua, etanol..., entre d'altres. El seu pH és àcid, amb un  $pK_a$  de 44, i la seva temperatura d'ignició és de  $425-527^{\circ}C$  [16].

En referència a les seves propietats químiques presenta un doble enllaç carboni-carboni, amb una longitud de 0,134 nm i una estructura planar. És un bon reactiu intermedi que pot ser utilitzat en nombroses reaccions químiques d'olefines de cadena curta. A causa de la seva reactivitat química l'etilè ha guanyat importància com a component químic, tot i així els seus components han de ser degudament separats durant la reacció degut a la seva reactivitat [16].



**Figura 8: Imatge molècula d'etilè**

La molècula en si no pot rotar sobre el doble enllaç, i tots els àtoms es troben en el mateix pla, tal i com es pot observar a la Fig.8. L'angle entre dos enllaços carboni-hidrogen és de  $117^{\circ}$ , molt pròxim als  $120^{\circ}$  corresponents a una hibridació  $sp^2$  [17].

La regió del doble enllaç presenta una elevada densitat electrònica ja que es tracta d'un centre nucleòfil i pot reaccionar amb electròfils a través de reaccions d'addició. Mitjançant aquest tipus de reaccions es poden sintetitzar derivats halogenats.

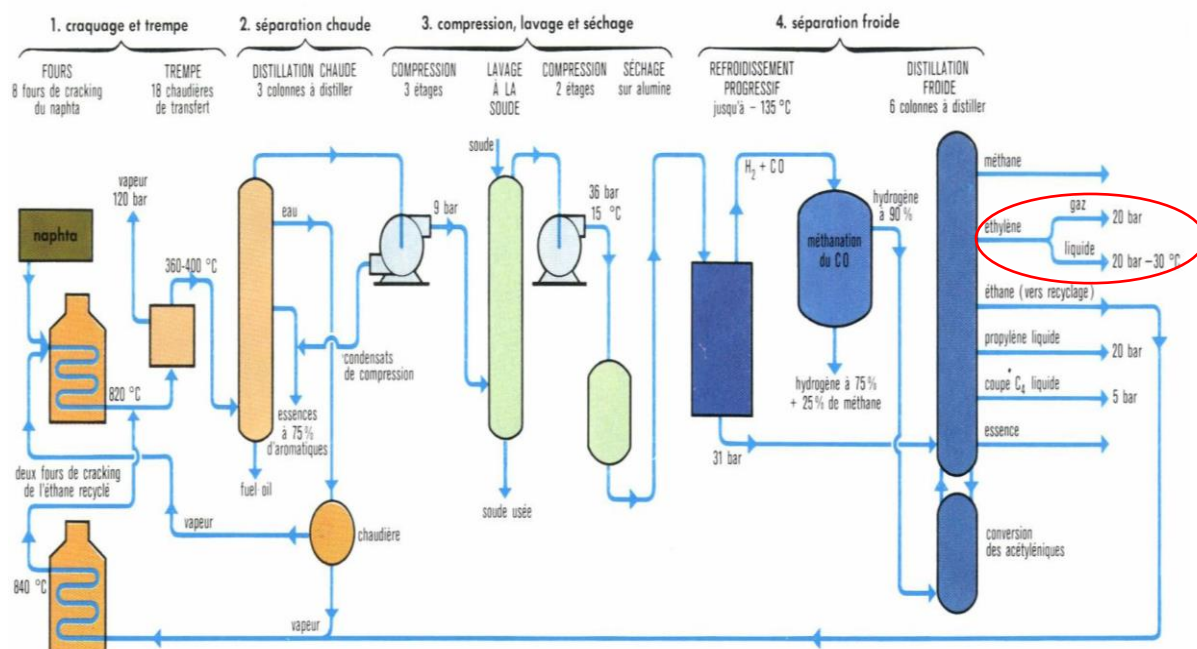
A nivell industrial l'etilè prové majoritàriament del cracking d'hidrocarburs en les refineries i és el segon compost de major producció a nivell mundial després de l'amoniac.

Pel que fa en els seus usos no té una aplicació final directe, sinó que s'utilitza majoritàriament com a component químic intermedi per obtenir diferents productes finals.

A nivell industrial, la creixent demanda de producció d'etilè no va sorgir fins a la dècada de 1940, quan companyies Americanes de petroli i altres productes químics van començar a separar els gasos residuals de les refineries i a produir-lo a partir de l'età obtingut. Des de llavors l'etilè ha reemplaçat l'acetilè en molts dels processos de síntesi en els que s'utilitzava.

L'any 2005 la producció d'etilè a nivell mundial va assolir les  $112,9 \cdot 10^6$  tones, amb una demanda anual de  $105 \cdot 10^6$  tones i una creixent demanda del 4,3% en el mercat, que s'ha pogut comprovar en els 5 anys següents.

Una de les vies de producció d'etilè utilitzada en l'actualitat, és a partir de la deshidrogenació de l'età, el qual representa el procés de més emissió de CO<sub>2</sub> a nivell industrial. Ara bé, la major producció mundial d'etilè es fa a partir del cracking tèrmic d'hidrocarburs procedents de les refineries, en presència de vapor, el procés es denomina comunament piròlisi i és el que s'esquematitza a continuació (Fig.9).

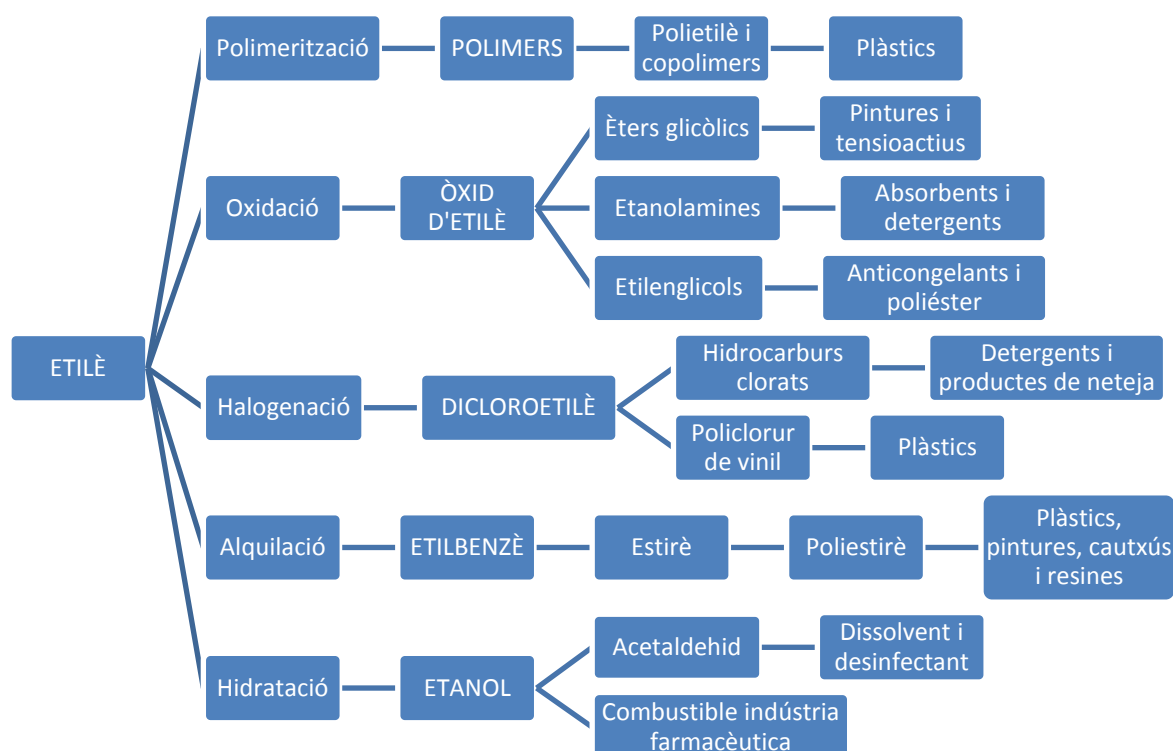


**Figura 9: Esquema de la producció d'etilè a partir del cracking tèrmic [1.4]**

Aquest tipus de tecnologia s'ha aplicat durant més de 50 anys. Bàsicament es tracta d'un corrent d'hidrocarburs el qual s'escalfa per intercanvi de calor en la secció de convecció, barrejat amb vapor d'aigua. Aquest corrent entra posteriorment en un reactor tubular, on sota un temps de residència específic, un perfil de temperatura constant i una pressió parcial específica, és escalfat de 500-650 °C a 750-875°C en un període de 0,1-0,5 s. Durant aquest curt temps de reacció, els hidrocarburs es divideixen en molècules més petites obtenint etilè i altres olefines. Al ser una reacció altament endotèrmica es requereixen grans quantitats d'energia per a funcionar [18].

Les matèries primeres més importants per a la producció d'etilè són les nafes, consistents en barreges d'hidrocarburs en l'interval d'ebullició de 30-200°C. Una nafta natural conté més de 100 components individuals diferents que es poden detectar de forma individual mitjançant la cromatografia de gasos. En funció de la nafta origen la qualitat pot variar de manera que els productes finals que se n'obtenen tot i ser molt semblants presenten algunes propietats diferenciables.

Un cop obtingut l'etilè a partir de les nafes es fa reaccionar amb altres components per obtenir-ne nombrosos productes diferents utilitzats globalment. Alguns d'aquests productes són els que es mostren a l'esquema que apareix a la pàgina següent (Fig.10).



**Figura 10: Esquema dels productes finals que s'obtenen a partir de l'etilè**

Tal i com s'ha comentat i es pot veure en l'esquema, l'etilè és el compost orgànic amb més producció a nivell mundial. Serveix de base per a l'obtenció de plàstics, tèxtils i una àmplia varietat de productes químics. Actualment la producció d'etilè a nivell comercial es realitza a partir del cracking tèrmic, un procés que requereix una enorme quantitat de combustibles fòssils i emet alts nivells de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera.

Ara bé, la creixent demanda mundial de petroli, la seva restringida base de subministrament, i els seus efectes nocius sobre el medi ambient han impulsat el desenvolupament d'una infraestructura compatible per obtenir combustibles fòssils i altres substàncies químiques com seria per exemple el cas de l'etilè, a partir d'energies renovables i processos naturals.

Aquesta nova motivació de substituir el petroli com a font principal de subministrament de primeres matèries, a causa de l'exhauriment d'aquest, ha despertat un gran interès per part de les diferents institucions i empreses del sector per poder desenvolupar la tecnologia suficient que permeti obtenir etilè a partir de les energies renovables i la biomassa, reduint d'aquesta manera les emissions de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera [19].

A més a més, l'etilè presenta l'avantatge de poder ser polimeritzat de manera catalítica en gasolines riques en hidrocarburs del rang de 5 a 10 carbonis, essent la matèria primera més utilitzada a nivell industrial en la producció de diferents substàncies incloent plàstics, tèxtils i dissolvents.

El 2011, la capacitat mundial de producció d'etilè va ser de més de 142 milions de tones i la seva creixent demanda ha anat augmentant fins arribar a les 165 mil tones en menys de 4 anys.

La recerca d'una nova via renovable per a l'obtenció d'etilè ajudaria a satisfer l'enorme demanda d'aquest producte en el mercat, contribuint en una reducció dels costos a nivell químic i energètic, i ajudant a preservar el medi ambient.

## 6.2. Vies d'obtenció d'etilè

Tal i com s'ha anat comentant, l'etilè s'utilitza en la producció de diferents components petroquímics, degut a les seves propietats tan físiques com químiques, que en permeten obtenir una gran varietat de productes. S'origina de forma natural en alguns organismes com les plantes, essent una hormona que es troba en estat gasós.

Tan a nivell industrial com metabòlic, trobem nombroses alternatives que ens permeten arribar a l'obtenció del producte desitjat, ara bé, com a enginyers ens cal estudiar detalladament quines són aquestes alternatives i saber-ne seleccionar la més adequada per a dur-ne a terme un estudi més exhaustiu.

Alguns dels mètodes que s'han provat a nivell de laboratori utilitzen la cel·lulosa de les plantes com element principal en els processos de fermentació, ara bé hi ha altres mètodes més eficaços, com seria el cas del microorganisme *Saccharomyces cerevisiae*, del qual se'n coneix la composició i ja se n'ha estudiat l'obtenció en altres processos com el de fermentació de la cervesa o del vi [20].

A la natura, l'etilè forma part d'una de les hormones més importants que es troben a les plantes, la qual juga un paper destacable en la regulació de molts processos fisiològics. Algunes plantes produeixen etilè a partir de l'àcid 1-aminociclopropà-1-carboxílic, mentre que alguns microorganismes utilitzen altres vies d'obtenció d'etilè, la més important de les quals és a partir de l'àcid 2-ceto-4-metil-tiobutíric [21].

Tanmateix algunes espècies de fongs com el *Penicillium digitatum*, utilitzen 2-oxoglutarat a partir del gen d'un enzim d'etilè per a la seva producció. Aquest gen s'ha introduït recentment en el microorganisme *Saccharomyces cerevisiae*, i s'ha fermentat en reactors controlats utilitzant glucosa com a font de combustible. L'experiment va presentar un rendiment superior respecte els casos anteriors, amb un total de glucosa de  $890 \pm 160$  µg d'etilè/g de glucosa.

A l'hora de realitzar la conversió biològica del diòxid de carboni a etilè, aquest gen es va expressar com a *Cyanobacterium Synechococcus*, i la recombinació de la nova soca del bacteri va produir etilè, tot i que en aquest cas el rendiment va ser molt més baix.

Aquests mètodes que s'acaben de presentar, s'han extret d'un article publicat l'any 2010 en la revista "The International Journal of Biological Science" on s'especifiquen les diferents vies d'obtenció d'etilè que s'han estudiat fins al moment. Totes elles s'estan investigant en l'actualitat i les proves resultants tot i tenir bones perspectives no són suficients per a la seva producció a nivell industrial, és per això, que l'estudi que es realitzarà més endavant en aquest

treball serà a nivell de planta pilot a partir d'un reactor a escala de laboratori amb una capacitat aproximada de 150 litres.

A continuació es detallen d'una manera més general algunes de les vies que s'han trobat per obtenir etilè de manera natural, les quals permeten reduir les emissions de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera i procuren de preservar el medi ambient [22] [23].

#### **6.2.1. Microorganismes, fongs i bacteris**

En primer lloc, se sap que l'etilè es produeix de forma natural en fruites i plantes, així com també en alguns microbis que habiten en les plantes.

Una de les fruites que ens permet obtenir etilè és el kiwi, ric en vitamina C i vitamina B, el qual conté potassi, magnesi i fibra. En aquest fruit, la producció d'etilè s'estimula gràcies al fong necrotròfic conegut com a *Botrytis cinerea* [24] que s'extreu del mateix kiwi i es tracta en el laboratori per obtenir-ne etilè. El procés d'obtenció d'etilè en aquest cas és molt detallat i consta de diferents passos, això fa que el cost en si sigui major i els resultats finals permetin obtenir molt poca quantitat d'etilè. El que es fa per estimular-ne el procés és afegir metionina de manera que la reacció es produeix de forma més ràpida i els costos finals són menors.

A nivell metabòlic, el procés més utilitzat per a l'obtenció d'etilè a partir de microorganismes, és via l'EFE, un enzim formador d'etilè que utilitza  $\alpha$ -cetoglutarat i arginina com a substrats. Aquest enzim és molt prometedor a nivell biotecnològic ja que l'expressió d'un sol gen és suficient per a la producció d'etilè en absència de components tòxics [25].

D'altra banda, un grup específic de microorganismes patògens que es troben a les plantes, incloent el fong *Penicillium digitatum* i el bacteri *Pseudomonas syringae*, s'han estudiat detingudament ja que permeten obtenir etilè de forma natural. Aquests organismes posseeixen enzims únics que catalitzen la formació d'etilè a partir del 2-oxoglutarat. Tot i així, la relació biològica entre la formació d'etilè i la patogenicitat d'aquests microorganismes encara s'està estudiant per a la comunitat científica i per tant aquest procés queda descartat per ser utilitzat en el disseny del bioreactor d'aquest treball [26].

A part de les plantes, una gran varietat de microorganismes incloent bacteris i fongs poden produir etilè. En la següent taula queden recollits alguns d'aquests microorganismes, junt amb els seus nivells de producció, i les vies biològiques que utilitzen [27].



Host	Native, vector, or integrated EFE expression	Promoter	Temperature, °C	Feedstock	Rate of ethylene production. (μmol/gCDW/h)
<i>Pseudomonas syringae</i> (Kudzu)	Native	Kudzu	30	LB +0.5% glucose	39.0
<i>P. syringae</i> (Kudzu)	Native + vector (RS1010)	Kudzu, npt	30	LB +0.5% glucose	312.0
<i>Escherichia coli</i> (JM109)	Vector (pUC19)	Kudzu	37	Modified LB	10.9
<i>E. coli</i> (DH5a)	Vector (pUC18)	lac	25	LB	625.0
<i>E. coli</i> (JM109)	Vector (pBR322)	tac	25	LB	412.9
<i>E. coli</i> (JM109)	Vector (RS1010)	npt	30	LB +0.5% glucose	55.2
<i>E. coli</i> (DH5a)	Vector (RS1010)	lac/trc	30	LB	22.8
<i>E. coli</i> (MG155)	Vector (pBR322)	psbA	30	M9 +1% glucose	30.0
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (batch)	Vector (pYQ212)	tpi	30	YNB +1% glucose+ glutamate	21.4
<i>S. cerevisiae</i> (chemostat)	Vector (pYQ212)	tpi	30	CBS +1% glucose + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1083.8
<i>S. cerevisiae</i> (chemostat)	Vector (pYQ212)	tpi	30	CBS +1% glucose + glutamate	1151.5
<i>S. cerevisiae</i> (chemostat)	Vector (pYQ212)	tpi	30	CBS +1% glucose + glutamate + arginine	492.0
<i>Synechococcus</i> 7942	Vector (pUC303)	psbA1	25	BG11	84.8
<i>Synechococcus</i> 7942	Integrated (psbA1)	psbA1	28	BG11	80.5
<i>Synechocystis</i> 6803	Vector (RS1010)	lac/trc	30	BG11	26.0
<i>Synechocystis</i> 6803	Integrated (slr0168)	psbA	30	BG11	111.6
<i>Trichoderma viride</i>	Integrated (random)	cbhl	30	MM +2% cellulose +0.2% peptone	0.098
<i>Trichoderma reesei</i>	Integrated (random)	pgk	30	MM +2% wheat straw	0.716
<i>Pseudomonas putida</i>	Vector (RS1010)	npt	30	LB +0.5% glucose	1050.0
<i>P. putida</i>	Integrated (five 16S rDNA sites) + vector (pBBR1MCS2)	rrn	28	LB	2859.2

For comparison, reported rates have been converted to μmol/gCDW/h.  
CDW, cell dry weight; EFE, ethylene-forming enzyme.

**Figura 11: Taula on es mostren el recull de microorganismes que permeten produir etilè [1.5]**

Observant la taula de la Fig.11, es pot veure com les dues vies principals d'obtenció d'etilè són per una banda a partir del llevat *Saccharomyces cerevisiae* i per l'altre a partir del bacteri *Pseudomonas putida*. Essent els microorganisme *Escherichia coli*, o el *Cryptococcus albidus*, altres vies de menor pes on l'etilè es produeix espontàniament a partir de l'oxidació de l'àcid 2-ceto-4-metiltiobutíric derivat de la metionina [28] [29].



**Figura 12: Imatge *Saccharomyces cerevisiae* [1.6]**

Pel que fa al microorganisme *Saccharomyces cerevisiae* (Fig.12), és un llevat de color groc-verd de forma globular pertanyent al regne dels fongs, que inclou organismes multicel·lulars. És famós pel seu paper en la producció d'aliments ja que és el component essencial en molts processos fermentatius com serien el de producció de cervesa, vi i/o altres begudes destil·lades [30].

El gran avantatge que presenta aquest microorganisme és que tan pot ser unicel·lular com eucariota i a més a més els científics n'han determinat el genoma complet i això en facilita la seva obtenció i caracterització.

En el cas del bacteri *Pseudomonas putida* (Fig. 13), té un gran interès a nivell científic ja que és capaç de descompondre toxines orgàniques, el problema és la seva difícil classificació dins d'aquest àmbit. Algunes de les proves realitzades han demostrat que el *Pseudomonas Putida* [29] pot trencar tota



**Figura 13: Imatge *Pseudomonas Putida* [1.7]**



classe d'hidrocarburs alifàtics i aromàtics, és per això que els microbiòlegs i ecologistes de tot el món mostren molt d'interès per aquest bacteri, ja que a més a més, té la capacitat de trencar moltes toxines orgàniques que inclouen atrazina, un component tòxic per a la vida silvestre, del qual se'n pot reduir el temps de vida mitja gràcies al *Pseudomonas Putida* [31].

Ara bé, molts científics han arribat a la conclusió que el *Pseudomonas Putida* és un microbi patògen que pot infectar l'aigua subterrània, de manera que aquesta deixi de ser apta pel consum humà. Aquests temors van ser provocats per la naturalesa infecciosa d'alguns dels microbis del gènere *Pseudomonas*, i és per això que davant la controvèrsia generada per les diferents comunitats científiques, i el poc coneixement d'aquest bacteri a nivell biològic, es va descartar a l'hora de realitzar aquest projecte [32].

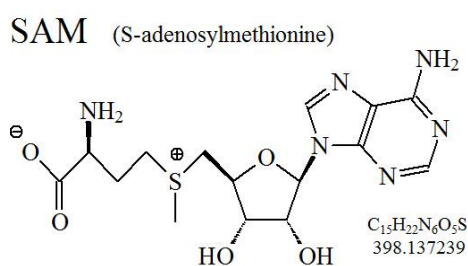
A continuació s'expliquen altres vies d'obtenció d'etilè, entre les quals cal destacar el cicle de la metionina i la utilització del 2-oxoglutarat.

### 6.2.2. Vies biològiques

L'etilè també pot ser produït biològicament, ja que és una de les hormones de les plantes que modula el creixement i desenvolupament de les funcions de defensa a nivell abiòtic o biòtic de l'atac d'organismes patògens. A les plantes, l'etilè es produeix en una reacció de dues etapes a partir de la metionina i l'ATP per produir S-adenosilmetionina (SAM), aquesta reacció és catalitzada per la SAM-sintetasa, la qual passa a convertir-se en àcid 1-aminociclopropà-1-carboxílic (ACC) en ser catalitzada per la ACC-sintetasa.

La fase final per a la producció d'etilè és catalitzada per la ACC oxidasa, reacció de la qual en resulten com a productes l'etilè, el cianur d'hidrogen (HCN) i el diòxid de carboni (CO<sub>2</sub>), provinents de l'àcid 1-aminociclopropà-1-carboxílic (ACC).

El cianur d'hidrogen resultant és convertit a β-cianoalanina per evitar la toxicitat en les plantes però tot i així aquesta via queda limitada per a la necessitat de mitigar la formació de HCN.



**Figura 14: Molècula SAM [1.8]**

La molècula de la SAM que s'acaba de comentar (Fig.14), és un metabòlit que es troba dins el cicle de la metionina o també conegut com a cicle de Yang. Aquest cicle forma part d'un camí universal que el trobem des dels bacteris unicel·lulars a les plantes i animals. Alguns dels bacteris com el *Pseudomonas syringae*, produeixen l'enzim formador d'etilè (EFE) que permet catalitzar la formació d'etilè a partir del 2-oxoglutarat, que es troba en el cicle de l'àcid tri-carboxílic [33].

Els cianobacteris són cada vegada més atractius a nivell cel·lular per a la fabricació de molts productes químics renovables, ja que capturen l'energia cel·lular i el CO<sub>2</sub>.

Recentment s'ha vist que el bio-etilè s'ha generat de manera biològica a partir de la introducció d'EFE en el gen *Pseudomonas syringae* [28] en un cianobacteri. En aquest sistema però, els cianobacteris recombinats tenien una severa taxa de depressió en el creixement

cel·lular, així com un color groc-verd indicatiu que la producció d'etilè va causar un greu estrès metabòlic en la planta durant el consum de 2-oxoglutarat, alliberant el carboni cel·lular com etilè.

### 6.2.3. Síntesi de la metionina

L'etilè tal i com s'ha anat comentant, és una de les matèries primeres més importants en el sector de la indústria química, el qual pot ser utilitzat per a la fabricació de plàstics, cautxús, tèxtils, materials d'embalatge i maquinària química. També presenta una ampla aplicació en el transport, serveis de càtering i altres indústries. És conegut per ser l'alquè més simple, la fórmula química del qual correspon a  $C_2H_4$ .

En condicions normals el trobem en forma gas, és incolor i altament inflamable. Als anys 60 es va confirmar gràcies a la cromatografia de gasos que l'etilè era un compost de síntesi natural a les plantes, present en molts processos fisiològics com serien la maduració de fruits o bé la caiguda de les fulles i flors dels arbres o plantes.

El gas precursor d'aquest compost és l'aminoàcid metionina. En concret, l'etilè es produeix a partir de la metionina ( $C_3$  i  $C_4$ ) a través de la sintetasa S-adenosil-metionina i l'acció subsegüent dels enzims ACS i ACO. La S-adenosil metionina és la forma activa de l'àcid amino i és el substrat reactiu a partir del qual se sintetitza l'àcid 1-aminociclopropà-1-carboxílic. La reacció catalitzada per l'enzim ACC sintetasa (Fig.15), és la més limitada en la biosíntesi de l'etilè ja que causa inestabilitat. Pel que fa a l'àcid carboxílic és un compost de quatre àtoms de carboni, amb una funció carboxílica, una amina i un anell de 3 àtoms més de carboni [34].

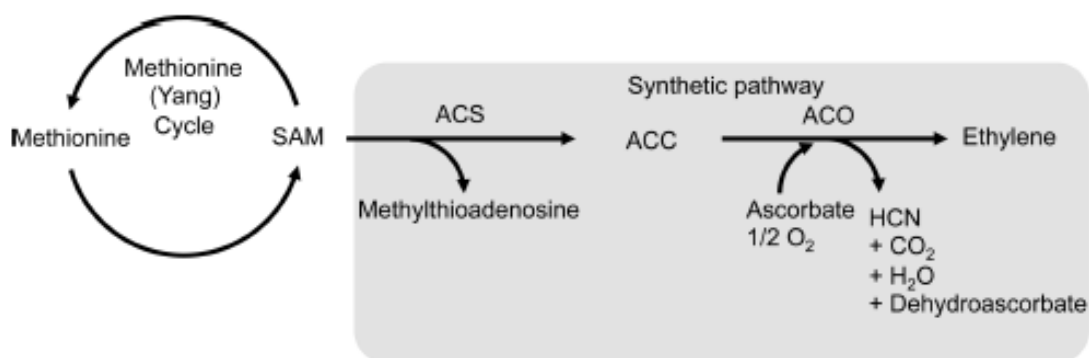


Figura 15: Procés de síntesi per obtenir etilè [1.9]

A continuació es mostra el cicle de Yang (Fig. 16), corresponent a la biosíntesi de l'etilè en les plantes [35] [36]:

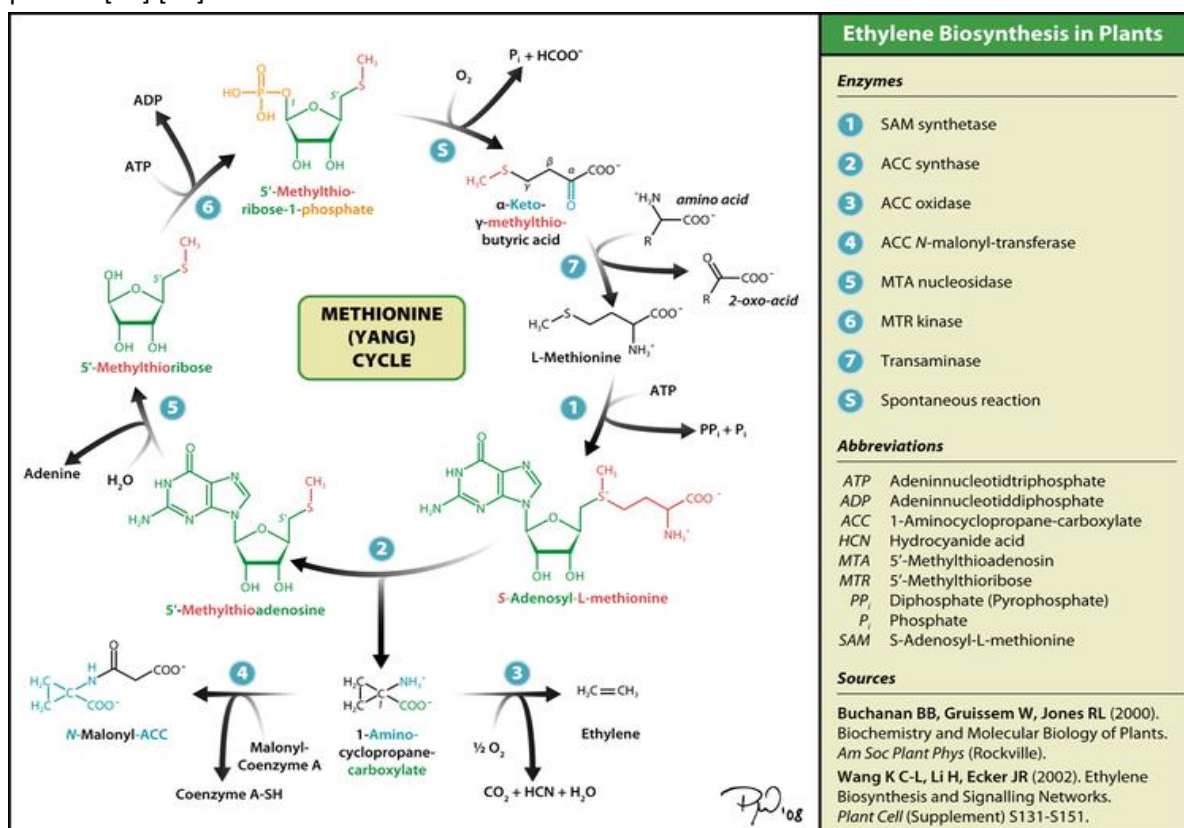


Figura 16: Cicle de la metionina [1.10]

En el cicle de Yang es parteix de la metionina (Fig.17), un aminoàcid hidròfob, no polar, amb fórmula química:  $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ , el qual a partir de diferents processos permet acabar obtenint etilè de forma natural.

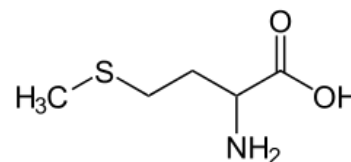


Figura 17: Metionina [1.11]

A continuació es mostra un esquema més detallat de l'obtenció de l'etilè per síntesi (Fig. 18):

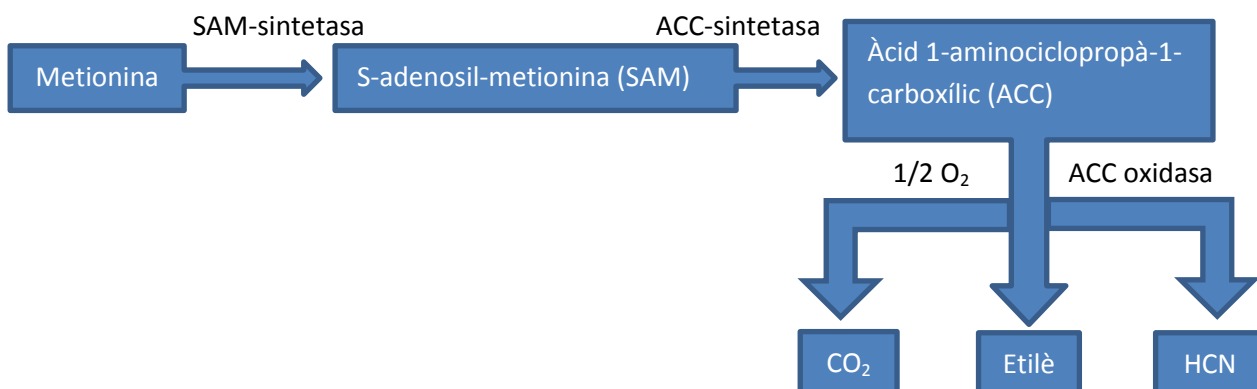


Figura 18: Esquema de la producció d'etilè a partir de la metionina

En aquest esquema s'inicia el procés amb la combinació de la metionina i l'ATP per produir S-adenosil-metionina (SAM), aquesta reacció és catalitzada per la SAM-sintetasa, la qual passa a

convertir-se en àcid 1-aminociclopropà-1-carboxílic (ACC) en ser catalitzada per la ACC-sintetasa.

La fase final per a la producció d'etilè és catalitzada per la ACC oxidasa, reacció de la qual en resulten com a productes l'etilè, el cianur d'hidrogen (HCN) i el diòxid de carboni (CO<sub>2</sub>), provinents de l'àcid 1-aminociclopropà-1-carboxílic (ACC).

Com a curiositat a comentar, en un estudi realitzat per *Huber i Brecht* en la web The Science, es va observar que l'ACC i l'ACC oxidasa que apareixen en el cicle s'obtenen biològicament de la fruita de la maduixa, collida en diferents etapes del desenvolupament. En l'estudi es veu com en funció de l'estat de maduració de la fruita aquesta presenta més o menys quantitat d'ACC, fent que en disminuir la quantitat d'ACC augmenti la producció d'etilè i viceversa [37].

En contrast amb aquest procés de síntesi que s'acaba d'explicar, el qual permet obtenir etilè en petites quantitats de manera natural, també hi ha altres vies a nivell industrial per obtenir aquest producte amb elevades quantitats ja que l'etilè és conegut per ser una de les olefines més importants provinents majoritàriament dels diferents tipus de cracking dels hidrocarburs.

Quasi tots els productes orgànics de 2 àtoms de carboni deriven de l'etilè el qual ha substituït l'acetilè en aquest paper, essent el segon compost de major volum de producció a nivell mundial (>100 MTn/any etilè).

Presenta totes les reaccions típiques d'addició de les olefines, com serien l'halogenació, hidratació, polimerització... Totes aquestes reaccions constitueixen la base d'obtenció d'una gran varietat de productes intermedis en la fabricació de fibres, plàstics, dissolvents, detergents, additius, etc. la qual cosa fa que l'etilè sigui actualment la primera matèria més important de tota la indústria química orgànica de síntesi.

Per obtenir etilè a nivell industrial la tècnica més utilitzada és la del craqueig del gas natural o del petroli, coneguda com steam cracking o piròlisi, on s'utilitza vapor d'aigua i altes temperatures (750-900°C) per transformar GLP, nafta i gasoil en etilè (olefines) a partir de la indústria petroquímica (plàstics, elastòmers...).

La seva principal aplicació és la fabricació de polietilè, el qual pot ser de baixa o alta densitat. En aquest cas l'etilè es polimeritza a pressions i temperatures elevades (2000 atm, 200°C), i dóna un plàstic que presenta una elevada resistència física i química. També se n'obtenen nombrosos subproductes com serien l'òxid d'etilè utilitzat en la producció de detergents, els etilenglicols utilitzats com a anticongelants i polièsters (PET), el dicloroetilè per l'obtenció de PVC i posterior fabricació de plàstics, etc.

#### 6.2.4. Producció d'etilè gràcies al llevat *Saccharomyces cerevisiae*

El progressiu augment del preu dels combustibles fòssils, és una realitat que no només afecta als productes com l'oli o la gasolina, sinó que també repercuteix en tots els productes derivats del petroli com seria el cas de l'etilè. A més a més, la creixent preocupació pel canvi climàtic i la reducció en les emissions de CO<sub>2</sub>, han fet que moltes empreses es comencin a replantejar de trobar nous mètodes per a la producció de derivats dels combustibles fòssils.

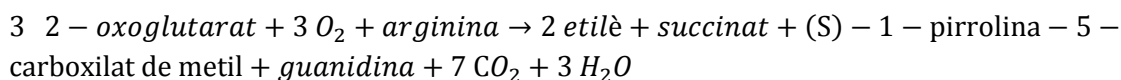
Actualment la demanda d'etilè se situa al voltant de 130 milions de tones per any, a causa de la gran versatilitat que ofereix aquest producte, permetent obtenir una àmplia gamma de compostos químics, principalment polímers com el polietilè, que són fonamentals per a l'obtenció de tot tipus de plàstics. Les vies d'obtenció d'aquest producte a nivell biològic són molt diverses, incloent tot tipus de microorganismes, bacteris i fongs.

Alguns estudis inicials han demostrat que la reacció per obtenir etilè es pot veure restringida per les condicions de cultiu que s'utilitzen en cada cas. Els factors que es mencionen més comunament en els diferents estudis són per una banda, la disponibilitat d'oxigen dissolt, la taxa de respiració necessària, i el substrat utilitzat. Aquests factors s'han d'estudiar detingudament, ja que al final el que es vol és poder obtenir etilè de forma natural i compatible, substituint a la llarga l'alternativa tradicional d'obtenció d'etilè a partir del petroli.

Un dels mètodes més estudiats i que es creu que en el futur podria tenir rendiments suficientment elevats com per ser compatible a nivell comercial, és el de l'obtenció d'etilè gràcies a processos fermentatius, utilitzant el llevat *Saccharomyces cerevisiae* com a matèria primera. Aquesta via en particular consta de dos processos fonamentals, per una banda es pot obtenir etilè gràcies al cicle de la metionina, el qual s'ha explicat en l'apartat anterior, i per l'altre gràcies a l'enzim formador d'etilè (EFE), que permet transformar el 2-oxoglutarat directament en etilè. En mesurar els nivells de productivitat que oferia cada procés, es va comprovar que el que permetia arribar a rendiments més elevats era l'EFE, gràcies a la manipulació genètica del *Saccharomyces cerevisiae* [38].

A continuació es detallen els resultats de l'estudi realitzat pel científic *Christer Larsson*, en el qual prèviament a la fermentació es transforma metabòlicament el llevat *Saccharomyces cerevisiae*, tot inserint l'enzim formador d'etilè (EFE), procedent d'un dels bacteris patògens de les plantes conegut com a *Pseudomonas syringae* [39].

La reacció que es duu a terme en aquest cas és la següent:



**Eq. 31**

El modelatge teòric d'aquesta reacció, juntament amb el metabolisme central del carboni, han permès proposar rutes per millorar la producció d'etilè. A continuació es mostren els factors que afecten a la productivitat d'etilè i es suggereixen algunes millores i comentaris [40].

**a) Efecte de la font de nitrogen en la producció d'etilè.**

Diferents estudis han demostrat que en variar la font de nitrogen pot variar el rendiment de la reacció, podent obtenir una major producció d'etilè. A continuació es mostren els resultats d'un estudi en què s'utilitzen tres fonts de nitrogen diferents.

La primera d'elles és l'amoni, el qual s'ha utilitzat en moltíssimes reaccions, obtenint una productivitat relativament alta. La segona font és el glutamat, el qual permet augmentar la productivitat de la reacció en un 50% respecte la font anterior. I per últim trobem la combinació del glutamat amb l'arginina, que presenta uns resultats relativament més baixos respecte els casos anteriors [41].

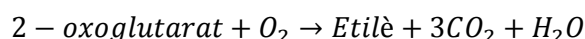
N-Source	Biomass [g L <sup>-1</sup> ]	Ethylene		
		Productivity [μg L <sup>-1</sup> Culture h <sup>-1</sup> ]	Specific productivity [μg g <sup>-1</sup> DW h <sup>-1</sup> ]	Yield [μg g <sup>-1</sup> Glucose]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7.5 g/L)	5.72 ± 0.95	178 ± 25	30.4 ± 2.8	164 ± 21
Glutamate (7.5 g/L)	7.48 ± 0.14	242 ± 2	32.3 ± 0.3	233 ± 0.8
Glutamate + Arginine (3.5 g/L each)	7.34 ± 0.03	101 ± 1	13.8 ± 0.2	96.8 ± 1.0

Ethylene production levels with different nitrogen sources. Values given are averages of two separate samples. ± indicate minimal/maximal levels of the two samples.  
Chemostat cultivations at D=0.1 h<sup>-1</sup> and with a glucose concentration of 10 g L<sup>-1</sup>.

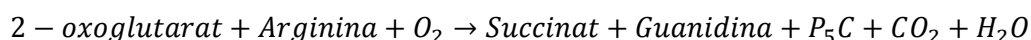
**Figura 19: Efectes de la font de nitrogen en la producció d'etilè. [1.12]**

Observant els resultats que apareixen a la Fig. 19, es veu com la productivitat en passar de l'amoni al glutamat, varia de 178 a 242 μg/Lh, essent el major increment el de la biomassa, que passa de 5,72 g/L a 7,48 g/L, mentre que la taxa de producció específica pràcticament no es modifica, variant de 30,4 a 32,3 μg/g de glucosa.

Pel que fa a la combinació del glutamat amb l'arginina, aquesta actua com a metabòlit limitant, de manera que l'augment en quan els nivells de biomassa és major. El problema és que la combinació d'ambdós components fa que la productivitat de l'etilè disminueixi fins a 101μg/Lh, això s'explica a partir de les dues reaccions següents:



**Eq. 32**



**Eq. 33**

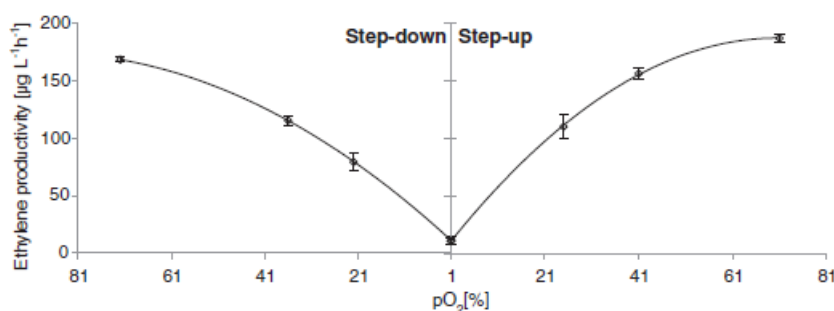
En aquest cas l'EFE pot ser activat o no, de manera que mitjançant el subministrament d'arginina, podria ser que l'equilibri de les dues reaccions passes a ser més favorable cap a la via de no formació d'etilè i això explicaria la disminució en els nivells de productivitat de l'etilè, que fan que la combinació de glutamat amb arginina sigui menys favorable.

**b) Efectes de la disponibilitat d'oxigen en la producció d'etilè**

En qualsevol operació de fermentació és necessari controlar l'intercanvi de gasos que hi pugui haver. En concret, s'ha de tenir especial cura en la quantitat d'oxigen, ja que es tracta d'un dels productes metabòlics més importants que podem trobar en qualsevol reacció.

A continuació, es pot observar la correlació que hi ha entre la producció d'etilè i la disponibilitat d'oxigen dissolt, en un assaig realitzat en el procés de fermentació de *S. cerevisiae*.

La taxa de dilució del cultiu és de  $0,1h^{-1}$ , amb 10 g de glucosa/L. Pel que fa a l'oxigen dissolt va patir una disminució gradual i un posterior augment en la concentració, equivalent a la quantitat d'oxigen dissolt en l'aigua saturada d'aire a 30°C.



**Figura 20: Efectes de la quantitat d'oxigen dissolt en la producció d'etilè.** [1.12]

Si s'observa la Fig. 20, es pot veure com una alteració en els nivells d'oxigen dissolt, comporta una resposta relativament ràpida que en fa augmentar la producció específica d'etilè, de la mateixa manera que una disminució en els nivells d'oxigen en fa disminuir el rendiment de la reacció [40].

En aquest cas les alteracions dels percentatges d'oxigen dissolt es realitzen per etapes, passant d'un alt nivell ( $pO_2 > 70\%$ ) a un baix nivell ( $pO_2 = 1\%$ ) i seguidament tornant a augmentar fins a un nivell més elevat.

Pel que fa al canvi a l'estat estacionari s'aconsegueix abans d'arribar al nivell següent, de manera que la correlació d'obtenció d'etilè és positiva.

Estudis previs realitzats en els cultius continus del *S. cerevisiae*, han indicat que fins i tot percentatges molt baixos d'oxigen, poden sostenir la respiració completa a una taxa de dilució de  $0,1h^{-1}$ . En conseqüència, la formació de la biomassa es manté constant en tota la gamma de percentatges d'oxigen dissolt. Per tant, l'efecte en la formació de l'etilè es pot associar directament a la disponibilitat d'oxigen per l'enzim, enlloc d'un canvi metabòlic important pel llevat. Això indica que l'afinitat de l'EFE per l'oxigen és baixa i un bon subministrament d'oxigen pot afavorir a la producció d'etilè.

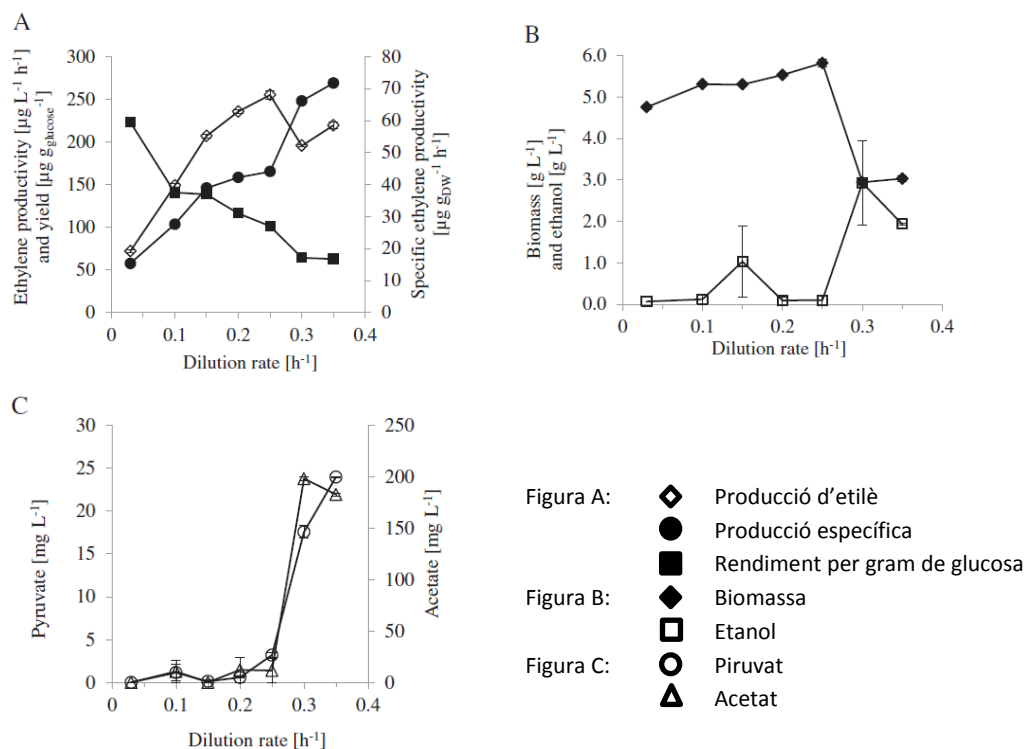
En tot cas, s'ha de tenir especial cura per assegurar una bona aeració i treballar a baixes densitats cel·lulars.

### **c) Efecte en la taxa de creixement i la taxa de respiració d'etilè**

La taxa de creixement pot ser fàcilment ajustada mitjançant la variació en la taxa de dilució, ja que té una forta influència en l'expressió genètica i el metabolisme. Per avaluar-ne els efectes es realitzen cultius continus amb diferents velocitats de dilució, que van des de nivells molt baixos ( $0,033h^{-1}$ ), a nivells molt alts ( $0,35h^{-1}$ ), on el llevat creix considerablement.

En aquest estudi el percentatge d'oxigen dissolt s'intenta mantenir aproximadament al 80%, per evitar que aquest actuï com a reactiu limitant.





**Figura 21: Taxa de creixement i taxa de dilució de l'etilè. [1.12]**

Tal i com es mostra en la Fig. 21, la taxa de producció d'etilè s'incrementa, en augmentar la taxa de dilució, movent-se entre 0,25h<sup>-1</sup> i 0,3 h<sup>-1</sup>. En aquest punt el llevat canvia de creixement, fent créixer la formació de biomassa i etanol.

Un altre indicador del creixement és l'augment de piruvat a partir de la glucòlisi present en aquests cultius. A mesura que la velocitat de dilució creix fins arribar a 0,3 h<sup>-1</sup>, també s'intensifica la concentració d'acetat extracel·lular, típic del canvi en els creixements fermentatius del llevat *S. cerevisiae* [40].

Una altra dada important que varia i no es mostra en els gràfics, és el consum específic de glucosa, el qual augmenta en augmentar la taxa de dilució.

L'estudi final realitzat per C. Larsson indica que la respiració i el consum de NADH són factors limitant per a la formació d'etilè. Tot i així la viabilitat econòmica d'aquest estudi és qüestionable, en comparació amb els rendiments que s'obtenen gràcies als combustibles fòssils.

Un altre efecte seria afegir benzoat o azida, tal i com es mostra en la Fig. 22, on les condicions de referència consten de 10 g de glucosa i 7,5 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L. En aquest cas els cultius es van realitzar amb D=0,1h<sup>-1</sup> i un pH de 5, mostrant com a resultats que el benzoat permet incrementar la respiració, mentre que l'azida l'inhabilita.



Condition	Ethylene	
	Specific productivity [ $\mu\text{g g}_{\text{DW}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]	Productivity [ $\mu\text{g L}^{-1}_{\text{Culture}} \text{h}^{-1}$ ]
Reference condition	$30.4 \pm 2.8$	$178 \pm 25$
+ 7.5 mM Benzoate	$50.3 \pm 1.3$	$37.7 \pm 0.9$
+ 1 mM Azide	0	0

**Figura 22: Taxa de respiració en la formació d'etilè. [1.13]**

Si ens fixem en els valors de la Fig.22 es veu clarament com el benzoat contribueix en l'augment significatiu de la taxa de consum d'oxigen i el flux de glucosa específica. Concretament, en l'estudi es va observar com en addicionar benzoat es produïa un augment en la capacitat respiratòria del llevat *S. cerevisiae*, de gairebé vuit vegades més, fins a  $19,5 \text{ mmol O}_2/\text{gh}$  amb una taxa de dilució de  $0,1 \text{ h}^{-1}$ .

L'efecte de l'àcid benzoic està vinculat al seu funcionament com a desacoblador, donant lloc a un augment en la demanda d'energia que es pot observar a través d'una reducció en la biomassa. Aquest fet, és molt positiu i avantatjós per a la formació d'etilè [40].

Finalment per investigar més a fons la correlació entre la respiració i la formació d'etilè, es pot afegir azida de sodi, la qual permet bloquejar eficientment la respiració.

Els resultats presentats, suggereixen que l'augment en la freqüència respiratòria del llevat *S. cerevisiae*, resulta en un major rendiment d'etilè.

Totes les estratègies que s'han anat comentant en aquest estudi són útils per augmentar el rendiment d'etilè, ara bé, de moment la viabilitat econòmica d'aquest sistema es troba lluny de substituir el petroli.

Com a resum cal destacar que la disponibilitat d'oxigen és crucial per a la producció d'etilè, ja que per una banda l'EFE presenta una baixa afinitat per l'oxigen, i per l'altre es necessita oxigen per a dur a terme l'oxidació de NADH en la respiració.

Vinculat amb el funcionament de l'EFE, l'estudi també suggereix que els nivells elevats d'arginina poden ser perjudicials, ja que desplacen la reacció cap a la no formació d'etilè. Mentre que un dels requisits crucials és la capacitat de consumir NADH.

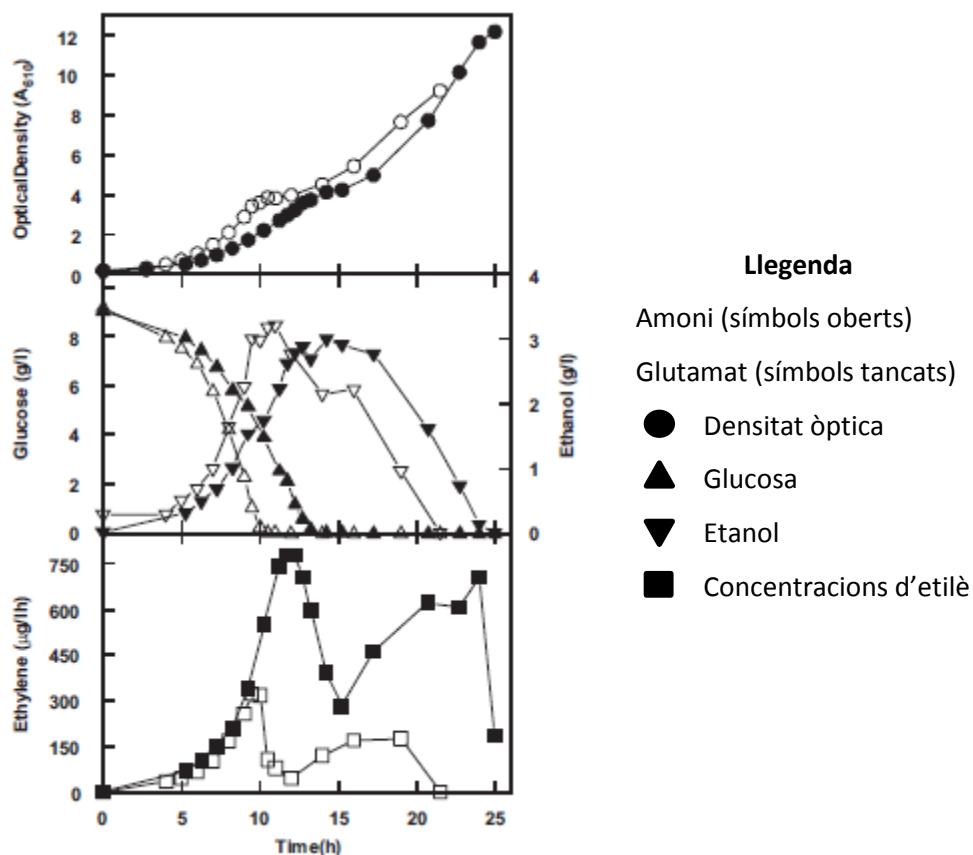
#### **d) Condicions del medi de cultiu**

Pel que fa a les condicions de cultiu, per a dur a terme la fermentació, les cèl·lules es mantenen a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , junt amb aminoàcids i sulfat d'amoni, amb  $10 \text{ g/L}$  de glucosa com a font de carboni i energia, i  $5 \text{ g/L}$  de qualsevol sulfat d'amoni o glutamat com a font de nitrogen.

Els cultius es realitzen en recipients de  $100 \text{ mL}$  amb un volum de líquid de  $10 \text{ mL}$ , i posteriorment s'introdueixen en fermentadors més petits, els quals funcionen a  $120 \text{ r.p.m.}$  Durant el procés d'incubació els fermentadors es deixen oberts per permetre la ventilació, mentre que a mesura que transcorre el temps i en funció de la densitat de les diferents cèl·lules, es crea un cultiu estanc els gasos del qual contenen etilè.

La reacció final es realitza en un fermentador, on el volum de líquid és d'uns  $750 \text{ mL}$ , el pH es manté constant a  $5,0$  mitjançant l'addició automàtica de  $\text{NaOH } 1 \text{ M}$ , la velocitat d'agitació és

de 600r.p.m. i les condicions aeròbiques, es realitzen amb un rentat amb aire a una velocitat de 150ml/min. En el cas de la font de nitrogen, tan si s'utilitza sulfat d'amoni com glutamat, es necessita realitzar la prova per triplicat, essent els resultats els que es mostren a la Fig. 23.



**Figura 23: Característiques de creixement i de formació de l'etilè [1.13]**

En el gràfic es poden observar les característiques de creixement i formació d'etilè, on les cèl·lules es van cultivar en un medi de 10g/L de glucosa i posteriorment es va afegir, o bé amoni (símbols oberts) o glutamat (símbols tancats), com a font de nitrogen.

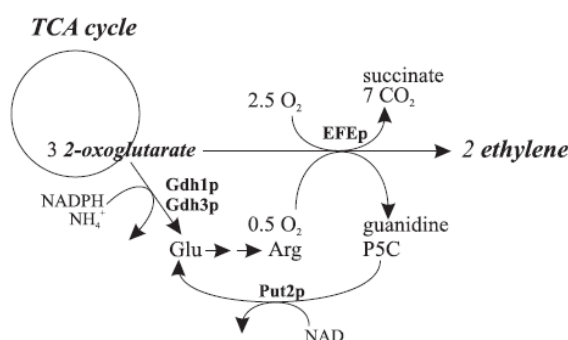
Observant els resultats obtinguts es veu com la densitat òptica tant del glutamat com de l'amoni augmenta de manera progressiva, obtenint uns bons rendiments de reacció. Pel que fa a la concentració de glucosa i etanol, els resultats també són molt similars en les dues fonts de nitrogen utilitzades. Ara bé, en quan a la concentració i producció d'etilè, els rendiments són molt millors quan s'utilitza el glutamat, ja que permet obtenir valors de 750 µg d'etilè/Lh [40].

Un cop obtingut l'etilè, aquest s'analitza per cromatografia de gasos, de manera que s'equipa el cromatògraf amb una presa de mostres de gas de vàlvula i un detector de ionització per a la flama. El sistema es calibra mitjançant l'anàlisi d'una barreja de gas estàndard d'etè que conté 10 ppm en nitrogen. Els resultats finals mostren una desviació estàndard del 3%.

Finalment, la formació d'etilè en els bioreactors s'analitza connectant la sortida dels gasos del fermentador amb un tub que va a parar en un matràs i permet observar el canvi de gas. En aquest cas, tant el tub com el gas de càrrega permeten obtenir els gasos que s'analitzen per cromatografia, amb els respectius valors de formació d'etilè.

### e) Resultats

Per acabar, si s'observa la Fig. 24 es pot veure la reacció metabòlica duta a terme per a l'enzim EFE.



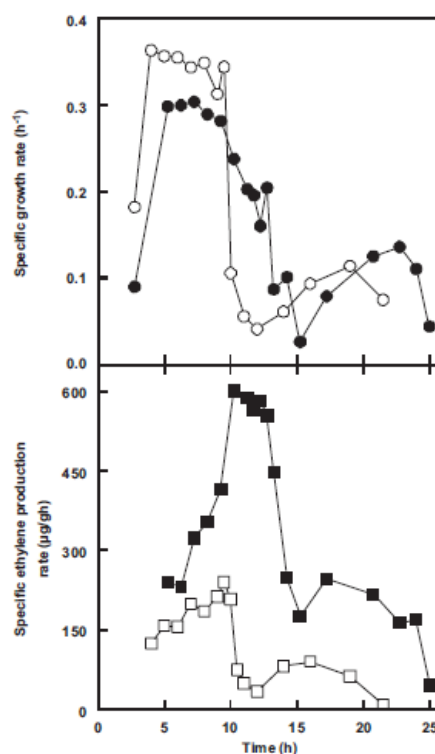
**Figura 24: Metabolisme bio-sintètic d'etilè, inserint l'enzim formador d'etilè (EFE) al bacteri patogen de les plantes *Pseudomonas syringae*, en el llevat *S. cerevisiae* [1.13]**

En aquesta reacció, l'oxigen té un paper molt important, ja que ajuda a activar les reaccions de formació d'etilè. L'objectiu, és evitar la problemàtica de limitació d'oxigen i quantificar la dinàmica de producció d'etilè. Per fer-ho s'utilitzen cultius discontinus, els quals s'assequen en diferents matrassos, permetent augmentar el rendiment dels bioreactors [42].

Pel que fa al patró de creixement del llevat *S. Cerevisiae*, aquest no es veu afectat per la presència de plasmidi, de manera que presenta un patró normal, independentment de la font de nitrogen.

En quan a la productivitat, aquesta millora dràsticament quan s'utilitza el glutamat enlloc de l'amoni, amb un increment de més del 100% en la taxa de producció màxima. Respecte l'esgotament de la glucosa, va acompanyada d'una forta reducció en la formació d'etilè, i un augment continu de la productivitat, on l'augment en la taxa de formació d'etilè és simplement un reflex de l'augment en la concentració de la biomassa.

Finalment, tal i com s'observa en la Fig. 25 l'ús de glutamat va resultar en un rendiment total de 8907160 mg d'etilè/ g de glucosa, mentre que el valor corresponent a utilitzar amoni va ser només de 320790 mg d'etilè/g de glucosa [42].



**Figura 25: Característiques de creixement i de producció d'etilè utilitzant el llevat *S. cerevisiae* [1.14]**

## f) Conclusió

Els resultats de l'estudi que s'acaba de veure, mostren com la disponibilitat d'oxigen és un factor important a l'hora d'obtenir etilè. A més a més, el manteniment d'un alt percentatge d'oxigen dissolt en el cultiu, permet assolir nivells màxims de productivitat, ja que l'oxigen presenta un paper important en el manteniment d'una elevada taxa respiratòria, que a la vegada permet tornar a oxidar l'excés de NADH que acompanya la formació d'etilè.

Una altra manera de millorar la productivitat és mitjançant l'ús de les diferents fonts de nitrogen, en concret en aquest estudi se n'han vist tres. Una d'elles, seria l'ús de glutamat, el qual va donar un augment significatiu en els nivells específics de producció d'etilè, en comparació amb els nivells de productivitat que permetia assolir l'ús d'amoni. En contrast, la combinació de glutamat amb arginina va donar lloc a una forta disminució en la producció específica d'etilè.

La conclusió final que se n'obté, és que per optimitzar la productivitat de l'etilè en el llevat *S. cerevisiae*, és necessari controlar la disponibilitat d'oxigen i la taxa de creixement, així com trobar una font de nitrogen adequada.

### 6.2.5. Articles científics i documentació relacionada

En un dels articles de la revista *Chemie Ingenieur Technik* publicat el 25 d'agost de l'any 2015, es detalla una nova manera d'obtenir etilè a partir de la síntesi directa d'etanol, utilitzant la palla de blat com element bàsic. En aquest procés, la conversió de lignocel·lulosa en etilè condueix a una creació de fins a tres vegades més quantitat de bio-etanol.

Per aconseguir aquest procés s'ha tractat la palla de blat amb hidròxid de sodi (NaOH), i posteriorment s'ha realitzat una fermentació gràcies al *Penicillium* utilitzant el *Saccharomyces cerevisiae* per aconseguir el volum d'etanol desitjat. Un cop obtingut l'etanol es tracta amb N<sub>2</sub> i s'acaba obtenint etilè.

Aquest contingut en etilè és utilitzat a l'Europa Occidental en un 60% per a la producció de polietilè, poliestirè i policlorur de vinil, que s'utilitza de nou en una àmplia gamma d'aplicacions en envasats, indústria tèxtil i de la construcció. El 40% restant s'utilitza per a la síntesi d'altres productes químics bàsics, com seria el 1,2-dicloroetà, l'òxid d'etilè, l'etilbenzè o l'acetaldehid.

Una altra alternativa podria ser la deshidratació catalítica de l'etanol, la qual presenta l'avantatge que utilitza com a matèria primera la biomassa i permet reduir les emissions de CO<sub>2</sub>, així com també els costos de producció. Aquesta alternativa s'explica a l'Annex II del treball [43] [44].

## 7. Material i equips

Els articles científics i la documentació utilitzada en aquest treball s'han extret majoritàriament de llibres i revistes científiques i/o tecnològiques, tot complementant aquesta informació amb una recerca bibliogràfica a través de diverses pàgines web, i una recerca biblioteconomica de llibres relacionats amb el projecte.

Al tractar-se d'un treball de recerca bibliogràfica, no ha sigut precís disposar de cap mena de material químic específic, ni tampoc d'un equip d'instrumentació de laboratori. És per això que en el treball els procediments de seguretat en quan a tractaments de residus s'enumeren de manera general i no tan específica.

La part pràctica consta del disseny d'un bioreactor emprant com a eina de treball el programa Solidworks®, un software de disseny assistit per ordinador (CAD).

El programa permet modelar tan peces individuals com conjunts de peces en 3D, així com també obtenir-ne els respectius plànols. El procés consisteix en dissenyar mentalment o a partir d'una plantilla el que seria l'objecte a escala real, de manera que es crea una representació virtual de la peça desitjada.

A l'hora de realitzar-ne el disseny, es requereix un estudi previ dels elements necessaris i els paràmetres de disseny essencials, per representar de manera virtual el bioreactor desitjat.

## 8. Resultats

Un cop presentada la part teòrica del treball, s'ha de fer un estudi exhaustiu dels diferents mètodes i seleccionar-ne un en particular per poder dur a terme el disseny final del bioreactor. En aquest cas, segons les dades i resultats obtinguts en els diferents estudis comentats fins el moment, el millor mètode seria obtenir etilè gràcies a la fermentació del llevat *Saccharomyces cerevisiae*.

Aquest mètode és el que va proposar *Christer Larsson* en un dels seus articles, en el qual es transforma metabòlicament el llevat *S. cerevisiae*, a partir de l'enzim formador d'etilè, conegut com a EFE. A partir d'aquest article s'han deduït els volums i quantitats necessàries per dur a terme el procés de fermentació, que permetrà obtenir etilè a nivell d'escala pilot gràcies al disseny del bioreactor que es mostrarà més endavant.

Abans de dimensionar el fermentador i trobar els diferents valors dels cabals d'entrada i sortida, s'han de tenir presents quins són els factors físico-químics que intervenen en el procés de fermentació que s'està estudiant, ja que aquests afecten en el gruix de les parets, el tipus de juntes necessàries per dissenyar el bioreactor, entre d'altres.

### 8.1. Temperatura

Tal i com s'ha comentat a la primera part del treball, la temperatura òptima per obtenir etilè és aproximadament d'uns 30°C, de manera que les camises del bioreactor s'han d'aïllar tèrmicament. Aquest valor pot variar en funció del tipus d'aïllament i les possibles pèrdues que hi pugui haver en el reactor, essent el seu rang òptim de temperatura de 28°C a 30°C, sense sobrepassar aquests valors límit.

En el cas particular d'aquest projecte, s'utilitza una resistència calefactora que permet escalfar el líquid a l'entrada del bioreactor, fent que aquest entri a 30°C, de manera que durant el procés de reacció simplement s'ha d'intentar mantenir tot el recipient en aquesta temperatura. Tenint present que la temperatura exterior del laboratori és aproximadament d'uns 24°C i que l'agitació a l'interior del bioreactor també en fa augmentar la temperatura, en dissenyar el reactor només caldria sobredimensionar-ne les parets fins a un gruix aproximat d'entre 3 a 5 mm, sense la necessitat d'incorporar cap camisa d'aigua.

### 8.2. pH

El valor òptim de pH per a la producció d'etilè a partir del llevat *S. cerevisiae* és de 5, ara bé en les proves al laboratori aquest valor pot variar de 4 a 7, en funció de la reacció. Per evitar que sobrepassi aquests valors, el que es fa és addicionar NaOH 1M de manera constant a la reacció.

### 8.3. Creació d'inòcul i esterilització del medi

Per a dur a terme el procés de fermentació és necessari haver creat inicialment un inòcul adient pel medi, el qual ha de presentar unes condicions de cultiu determinades. Tal i com s'ha comentat en la primera part del treball, les cèl·lules es mantenen a una temperatura de 30°C, junt amb aminoàcids i sulfat d'amoni, amb 10 g/L de glucosa com a font de carboni i energia, i 5 g/L de glutamat com a font de nitrogen.

El precultiu inicial de l'inòcul se sol fer en un fermentador més petit, en el qual s'addiciona un volum inferior al del medi de cultiu, i se li afegeixen les bactèries seleccionades. Aquest precultiu es realitza en recipients de 100 mL amb un volum de líquid de 10 mL, els quals s'introdueixen en fermentadors més petits, funcionant a 120 r.p.m i intentant mantenir el pH a 5 al llarg de tot el procés de reacció.

#### 8.4. Substrat

En la reacció que ens interessa trobem dos tipus de substrats diferents, els quals són útils per augmentar el rendiment del procés de fermentació. Per una banda, com a font de carboni s'utilitza la glucosa, la qual serveix de punt de partida en la respiració cel·lular dels bacteris i microorganismes introduïts a l'interior del bioreactor. I per altra banda com a font de nitrogen s'utilitza el glutamat, un aminoàcid conegut per a les seves propietats com a neurotransmissor.

#### 8.5. Subministrament d'oxigen

Com en qualsevol reacció de fermentació, la producció d'etilè requereix una aportació d'oxigen constant.

En el cas del llevat *S. cerevisiae*, tal i com s'ha indicat prèviament, percentatges molt baixos d'oxigen permeten sostenir la respiració completa a una taxa de dilució de  $0,1h^{-1}$ . En conseqüència, la formació de la biomassa es manté constant en tota la gamma de percentatges d'oxigen dissolt. Per tant, l'efecte en la formació de l'etilè es pot associar directament a la disponibilitat d'oxigen per l'enzim, enlloc d'un canvi metabòlic important pel llevat. Això indica que l'afinitat de l'EFE per l'oxigen és baixa i un bon subministrament d'oxigen pot afavorir a la producció d'etilè.



Figura 26: Plats perforats [1.15]

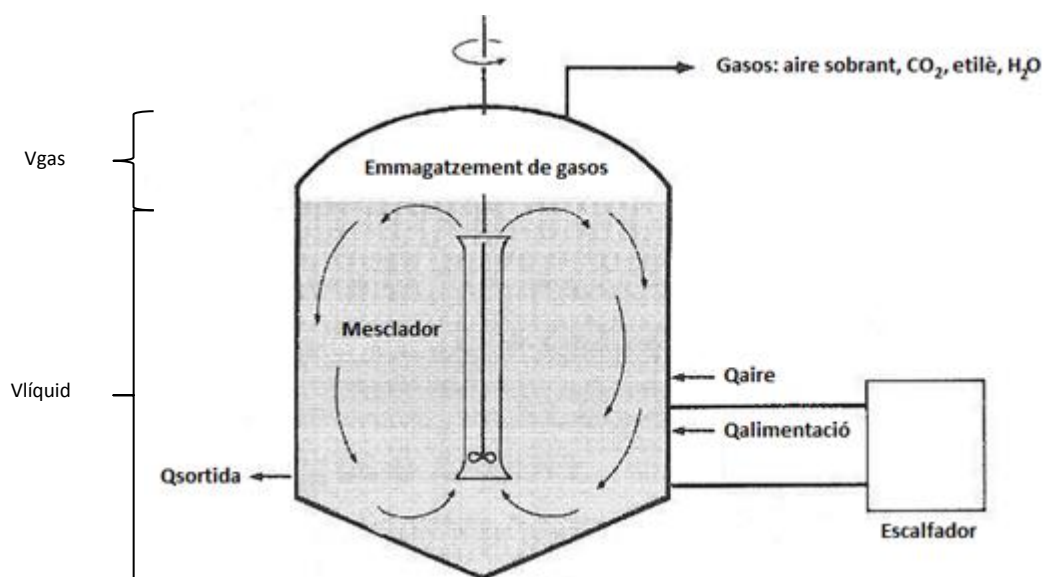
En aquest estudi el percentatge d'oxigen dissolt s'intenta mantenir aproximadament al 80%, per evitar que aquest actuï com a reactiu limitant. Per fer-ho s'ha de treballar a baixes densitats cel·lulars i intentar assegurar una bona aeració, la qual és possible gràcies a la incorporació d'un plat perforat (Fig.26), a la camisa inferior del bioreactor [45].

A partir dels factors físico-químics que s'acaben d'esmentar es passarà a seleccionar el tipus de fermentador que s'utilitzarà, del qual se'n calcularan els diferents cabals d'entrada i sortida, que ens permetran dimensionar el reactor i determinar-ne els diferents volums.

#### 8.6. Selecció del fermentador i dades generals

En primer lloc, abans de passar al disseny del bioreactor s'ha de seleccionar el tipus de fermentador que ens permetrà obtenir etilè al final del procés. En aquest cas, és important tenir present que l'etilè es recull en forma de gas, de manera que el bioreactor en qüestió ha de ser bifàsic, permetent extreure els gasos al final del procés. A més a més, dels diferents tipus de fermentadors presentats a la primera part, el més adient en aquest projecte seria el continu-alimentat, el qual permet un major creixement del llevat.

Amb aquestes dades inicials, el tipus de fermentador a dissenyar ha de presentar unes característiques similars a les d'un digestor, com el que es mostra a la Fig. 27, el qual permeti treballar en condicions semi-aeròbiques [46] [47].



**Figura 27: Digestor**

Un cop determinat el tipus de disseny que ha de presentar el bioreactor, es passaran a calcular les diferents dades de cada cabal, les quals ens permetran determinar les dimensions exactes del bioreactor a dissenyar.

Per determinar les dades dels diferents cabals, així com els volums de la fase líquida i la fase gasosa, que ens permetran dimensionar el bioreactor, s'utilitzaran els valors trobats en l'article de C. Larsson que s'han comentat a la primera part del treball [40].

En primer lloc, determinarem el cabal d'aire, sabent que el bioreactor opera a una temperatura de 30°C i que el percentatge d'oxigen dissolt és aproximadament d'un 80%, per evitar que aquest actuï com a reactiu limitant.

Com a dada inicial sabem que en addicionar benzoat es produeix un augment en la capacitat respiratòria de *S. cerevisiae*, de gairebé vuit vegades més, fins a 19,5 mmol O<sub>2</sub>/gh amb una taxa de dilució de 0,1 h<sup>-1</sup>, aquest valor correspon a la quantitat d'oxigen que absorbeix el bacteri, i ens permet calcular la quantitat d'aire necessària per dur a terme la reacció de la següent manera:

$$Q_{O_2} = \frac{19,5 \text{ mmol } O_2}{g \text{ h}} \cdot \frac{5,5 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot V_{líquid} = 107,25 \frac{\text{mmol } O_2}{h \text{ L}} \cdot V_{líquid}$$

**Eq. 34**

$$Q_{aire} = \frac{0,107 \text{ mol } O_2}{h \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol d'aire}}{0,21 \text{ mol } O_2} \cdot V_{líquid} = 0,51 \frac{\text{mols d'aire}}{h \text{ L}} \cdot V_{líquid}$$

**Eq. 35**



$$Q_{aire} = 0,51 \frac{\text{mols d'aire}}{\text{hL}} \cdot V_{líquid} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \cdot 24,45 = 0,21 \frac{L_{aire}}{\text{min} \cdot L_{reactor}} \cdot V_{líquid}$$

Eq. 36

On el valor de 24,45 correspon a la constant dels gasos, i el valor de 5,5 g/L fa referència a la quantitat de biomassa que trobem amb una taxa de dilució de 0,1 h<sup>-1</sup>, el qual s'ha determinat de manera aproximada observant la Fig. 28.

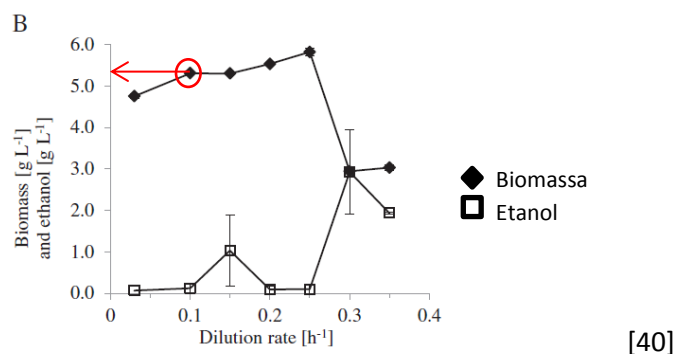


Figura 28: Taxa de dilució d'etilè

Amb aquestes dades, per determinar el cabal final d'aire sense benzoat, només cal dividir el valor final per 8 de manera que s'obté:

$$Q_{aire} = 0,21 \frac{L_{aire}}{\text{min} \cdot L_{reactor}} \cdot \frac{1}{8} = 0,026 \frac{L_{aire}}{\text{min} \cdot L_{reactor}}$$

Eq. 37

En aquest cas el valor obtingut és molt baix, de manera que se li podria afegir un excés d'aire per exemple de 10 vegades més, obtenint un cabal final d'aire de 0,26 L<sub>aire</sub>·min<sup>-1</sup>·L<sub>reactor</sub><sup>-1</sup>.

Un cop determinada la quantitat d'aire, passarem a determinar la quantitat d'etilè que es forma.

Com a dada inicial agafarem la productivitat d'etilè que s'obté en utilitzar el glutamat com a font de nitrogen (Fig.29), corresponent a 242 µg/Lh.

N-Source	Biomass [g L <sup>-1</sup> ]	Ethylene		
		Productivity [µg L <sup>-1</sup> Culture h <sup>-1</sup> ]	Specific productivity [µg g <sub>DW</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	Yield [µg g <sub>Glucose</sub> <sup>-1</sup> ]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7.5 g/L)	5.72 ± 0.95	178 ± 25	30.4 ± 2.8	164 ± 21
Glutamate (7.5 g/L)	7.48 ± 0.14	242 ± 2	32.3 ± 0.3	233 ± 0.8
Glutamate + Arginine (3.5 g/L each)	7.34 ± 0.03	101 ± 1	13.8 ± 0.2	96.8 ± 1.0

Ethylene production levels with different nitrogen sources. Values given are averages of two separate samples. ± indicate minimal/maximal levels of the two samples.  
Chemostat cultivations at D=0.1 h<sup>-1</sup> and with a glucose concentration of 10 g L<sup>-1</sup>.

[40]

Figura 29: Efectes de la font de nitrogen en la producció d'etilè

$$Q_{etilè} = 242 \frac{\mu\text{g}}{\text{L h}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^6 \mu\text{g}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{28 \text{ g etilè}} \cdot \frac{24,45 \text{ L}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = 3,52 \cdot 10^{-6} \frac{\text{L}}{\text{min} \cdot L_{reactor}}$$

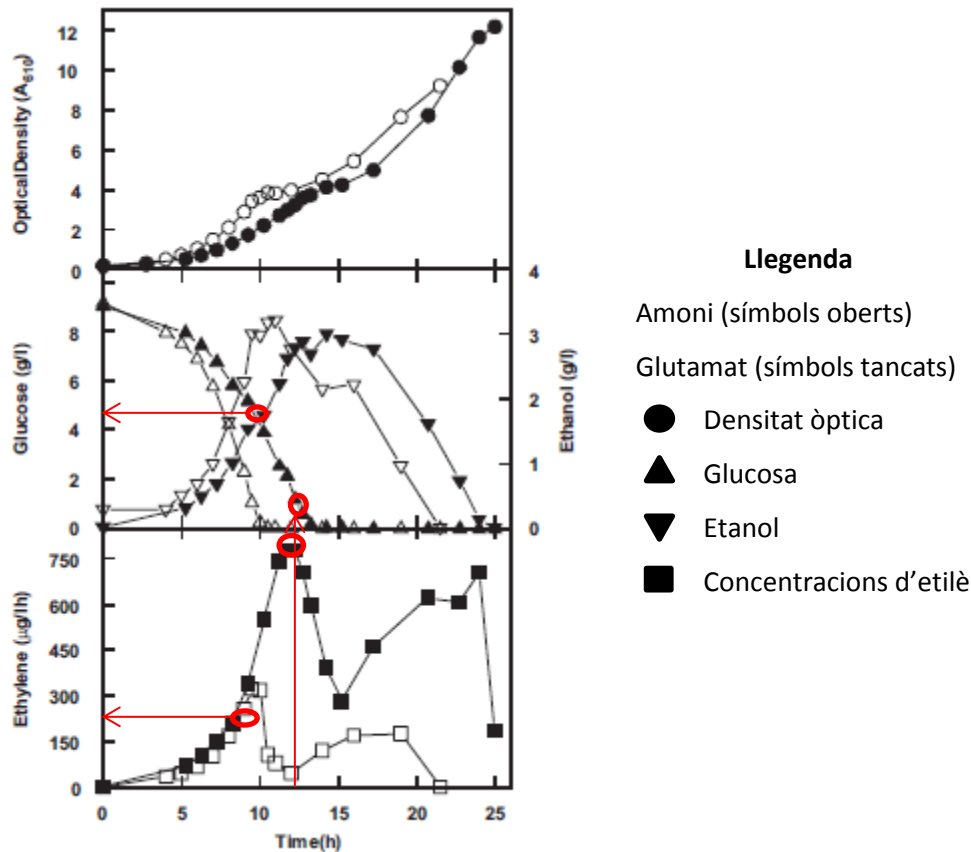
Eq. 38

A partir de la taxa de dilució trobada corresponent a  $0,1 \text{ h}^{-1}$  podem deduir el temps de reacció:

$$t = \frac{1}{D} = \frac{1}{0,1} = 10 \text{ h}$$

**Eq. 39**

Amb aquests dos valors i observant la Fig.30, trobem que per a  $t=10\text{h}$  el percentatge de conversió en glucosa és aproximadament del 55%, un valor relativament baix que cal millorar.



[40]

**Figura 30: Característiques de creixement i de formació de l'etilè**

Per millorar-ne aquest valor una alternativa seria canviar el valor del temps de reacció, de manera que si agafem una  $t=12,5\text{h}$  la conversió en glucosa passa a ser del 94% (aprox.).

A partir de la gràfica també s'observa com la productivitat d'etilè en passar de  $t=10\text{h}$  a  $t=12,5\text{h}$  es triplica variant de  $242 \mu\text{g/Lh}$  a  $750 \mu\text{g/Lh}$  (aprox.), de manera que la quantitat final d'etilè que es forma passa a ser de:

$$Q_{\text{etilè}} = 3 \cdot 3,52 \cdot 10^{-6} \frac{L}{\text{min} \cdot L_{\text{reactor}}} = 10,56 \cdot 10^{-6} \frac{L}{\text{min} \cdot L_{\text{reactor}}}$$

**Eq. 40**

En aquest cas al posar un excès d'aire de 10 vegades més que el valor inicial, no caldrà modificar els paràmetres de la respiració, i el valor de  $Q_{\text{aire}}$  no es veurà afectat, essent  $Q_{\text{aire}} = 0,26 \text{ L aire} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L reactor}^{-1}$ .

Un cop determinats tots aquests paràmetres, falta especificar el volum de líquid que utilitzarem en el disseny del bioreactor, el qual al tractar-se d'un experiment a nivell de planta pilot es considerarà de 100 L. Amb aquest valor les quantitats finals d'aire i etilè són les següents:

$$V_{liquid} = 100 \text{ L}$$

$$Q_{aire} = 0,26 \frac{L_{aire}}{min \cdot L_{reactor}} \cdot V_{liquid} = 0,26 \cdot 100 = 26 \frac{L_{aire}}{min}$$

**Eq. 41**

$$Q_{etilè} = 10,56 \cdot 10^{-6} \frac{L}{min \cdot L_{reactor}} \cdot V_{liquid} = 10,56 \cdot 10^{-6} \cdot 100 = 1,056 \cdot 10^{-3} \frac{L}{min}$$

**Eq. 42**

Per acabar, ja només ens queda calcular la quantitat de líquid que hi ha en el bioreactor, partint d'una  $t=12,5h$ . Per obtenir aquesta dada es realitzarà el següent càlcul:

$$Q_{liquid} = \frac{V_{liquid}}{\tau} = \frac{100 \text{ L}}{12,5 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = 0,13 \frac{L}{min}$$

**Eq. 43**

Un cop recollides totes aquestes dades i a partir dels resultats trobats en l'estudi de *C. Larsson*, podem determinar les quantitats necessàries que convé introduir en el cabal d'alimentació, corresponents a 0,13 L/min de líquid, 10 g/L de glucosa i 5 g/L de glutamat com a font de nitrogen.

Pel que fa al cabal de sortida, s'ha de tenir present que en la reacció el glutamat es consumeix totalment, de manera que al final del procés es recupera la mateixa quantitat de líquid que entra a l'alimentació, és a dir 0,13 L/min de líquid i 0,6 g/L de glucosa, ja que la conversió de glucosa en el bioreactor és aproximadament del 94%.

Per acabar, només ens cal determinar el volum de gas que hi haurà a la part superior del bioreactor [38]. Aquest valor s'obté a partir de la següent relació:

$$\frac{h}{a} = 1,5$$

**Eq. 44**

On  $h$  és l'altura de la part cilíndrica on hi ha contingut el líquid i  $a$  l'altura de la semiesfera superior on hi ha contingut el gas.

Tenint present que la relació entre el diàmetre del cilindre i l'altura d'aquest és de 0,95, i sabent que el volum de líquid és de 100 L, podem deduir les dimensions de la part cilíndrica del bioreactor.

$$V_{cilindre} = V_{liquid} = 100 \text{ L}$$

$$V_{cilindre} = \pi \cdot r^2 \cdot h = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot h$$

**Eq. 45**

$$D = 0,95 \cdot h$$

**Eq. 46**

$$100 \text{ L} = 0,1 \text{ m}^3 = \frac{\pi}{4} \cdot (0,95 \cdot h)^2 \cdot h \rightarrow h = 0,52 \text{ m}$$

**Eq. 47**

$$D = 0,95 \cdot 0,52 = 0,494 \text{ m} \approx 0,49 \text{ m}$$

**Eq. 48**

On D correspon al diàmetre de la part cilíndrica del fermentador.

Ara ja podem calcular el valor de l'altura de la cúpula superior:

$$\frac{0,52}{a} = 1,5 \rightarrow a = 0,35 \text{ m}$$

**Eq. 49**

Amb aquest valor i sabent com calcular el volum de la cúpula, podem determinar el valor corresponent al volum del gas que hi haurà contingut a la semiesfera superior, la qual presentarà una forma tori-esfèrica, és a dir, serà una mica més eixatada que una semiesfera.

$$V_{cúpula} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot a^2 \cdot (3r - a) = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot 0,35^2 \cdot \left( \left( 3 \cdot \frac{0,49}{2} \right) - 0,35 \right) = 0,0494 \text{ m}^3 = 49,4 \text{ L}$$

**Eq. 50**

$$V_{gas} = V_{cúpula} = 49,4 \text{ L} \approx 50 \text{ L}$$

On r és el radi de la semiesfera superior corresponent a D/2.

A partir d'aquí ja podem passar a dissenyar el fermentador [48] [49].

## 9. Disseny del fermentador

Segons l'estudi realitzat en aquest treball, la millor alternativa per a dissenyar el bioreactor que ens permetrà obtenir etilè a partir del llevat *Saccharomyces cerevisiae*, amb l'objectiu de substituir a la llarga el mètode actual d'obtenció d'etilè a partir de derivats del petroli, és un model semblant al d'un digestor.

A continuació es detallaran les propietats necessàries a tenir en compte a l'hora de realitzar-ne el disseny.

### 9.1. Condicions essencials d'operació

El bioreactor que es presentarà a continuació, consta d'un cultiu agitat, el qual funciona a baixes velocitats d'agitació, permetent obtenir unes bones condicions de mescla. Es tracta d'un fermentador bifàsic amb un sistema continu-alimentat que permet anar introduint un cabal d'alimentació constant a mesura que es va extraient part del líquid reaccionant.

Pel que fa a les condicions d'operació, el sistema es troba en fase semi-aeròbica, és a dir, la reacció que es duu a terme es desenvolupa gràcies a la presència d'oxigen, ja que els microorganismes del llevat *S. cerevisiae* utilitzen aquesta molècula per a la respiració, la qual permet augmentar el rendiment de la reacció i obtenir una major quantitat d'etilè al final del procés.

### 9.2. Parts essencials del fermentador

#### 9.2.1. Recipient cilíndric i cúpula

El reactor elegit en aquest treball presentarà un disseny molt similar al d'un digestor, ja que ens permet treballar en dues fases diferents i recollir el gas al final del procés.

El disseny de l'estructura es podria dividir en dues parts, per una banda la part cilíndrica on trobaríem el líquid i per l'altre la cúpula superior que presentarà una forma pràcticament semiesfèrica però una mica més eixutada, on trobaríem el gas.

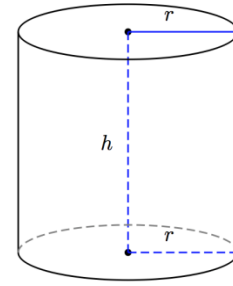
Ambdues parts del disseny consten de diferents obertures d'entrada i sortida, les qual permetran introduir els components a reaccionar, així com recuperar els productes desitjats al final del procés. La col·locació de les diferents obertures es podrà veure més endavant en la simulació del reactor.

#### a) Geometria

Pel que fa a la geometria, tal i com s'ha comentat abans el disseny serà molt similar al d'un digestor. Per estudiar-ne el disseny amb més detall es dividirà el fermentador en dues part; per una banda la part cilíndrica on hi haurà contingut el líquid i per l'altra la part tori-esfèrica, corresponent a la cúpula del reactor, on hi haurà contingut el gas [50].

**b) Vas cilíndric**

A la secció cilíndrica s'incorporaran 4 peus a mode de suport per elevar el recipient durant la realització de les proves al laboratori. Aquest constarà de tres obertures; dues d'elles pels canals d'entrada, corresponents al cabal d'alimentació i al cabal d'aire que s'han comentat abans, i l'altra pel canal de sortida per on es van extraient els productes sobrants de la reacció a mesura que es va introduint nou cabal d'alimentació.



**Figura 31: Vas cilíndric**

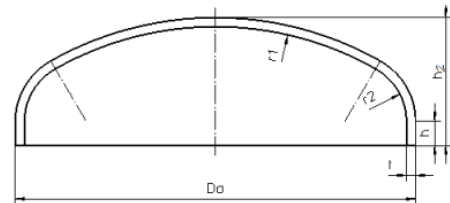
Les dimensions del vas cilíndric (Fig.31) seran les següents [51]:

$$h = 0,52 \text{ m}$$

$$D = 0,49 \text{ m} \rightarrow r = 0,245 \text{ m}$$

**c) Cúpula**

La part superior del bioreactor corresponent a la cúpula, s'ha comentat que presentaria forma semiesfèrica. Ara bé, el disseny queda molt forçat i per tant s'acabarà fent amb forma tori-esfèrica (Fig.32), de manera que el valor de  $h_z$  serà inferior al valor de  $a=0,35 \text{ m}$  calculat anteriorment.



**Figura 32: Cúpula**

Tenint present que el volum de gas ha de ser de 50 L, les dimensions finals que haurà de presentar la cúpula del bioreactor seran les següents [52]:

$$h_z = 0,134 \text{ m}$$

$$h = 0,014 \text{ m}$$

$$r1 = 0,438 \text{ m} \approx 0,44 \text{ m}$$

$$r2 = 0,088 \text{ m} \approx 0,090 \text{ m}$$

$$D_o = 0,49 \text{ m}$$

En aquesta secció trobem diferents obertures; una corresponent a la sortida de gasos, entre els quals trobem l'etilè, l'altra per introduir el pH-metre, que ens permetrà controlar el valor del pH de la reacció, i una altra per poder introduir el termòmetre i assegurar-nos que la temperatura de la reacció es manté constant. Addicionalment també s'afegiran quatre obertures més en cas que s'hagués d'introduir alguna nova substància per a reaccionar o bé s'hagués d'extreure més quantitat de gas per evitar problemes de sobrepressió.

#### **d) Material**

En quan al material el més utilitzat en el disseny de bioreactors és l'acer inoxidable, ja que és econòmic i fàcil d'obtenir. A més a més és resistent a la corrosió i fàcil de netejar.

D'entre els diferents tipus d'acer inoxidable que trobem s'utilitzarà l'acer inoxidable 16Cr-2Ni, el qual consta d'un 0,20% de Carboni, un 16% de Crom i un 2% de Níquel. La seva resistència mecànica és de 95 kg/mm<sup>2</sup> i la seva duresa es troba entre 275-300 HB [53].

Aquest tipus d'acer ens servirà pel disseny de la carcassa del bioreactor i per a les canonades d'entrada i sortida. Ara bé, per a les vàlvules que s'introduiran per regular el cabal de les diferents obertures és més recomanable utilitzar l'acer inoxidable extra fi, el qual consta d'un 0,13% de Crom, un 0,15% de Carboni i un 2% de Níquel. La seva resistència mecànica és de 80kg/mm<sup>2</sup> i la seva duresa es troba entre 175-205 HB [53].

#### **e) Volums ideals**

Els volums que s'utilitzaran en el disseny del bioreactor a nivell de planta pilot seran els que es mostren a continuació. Aquest volums es poden escalar, de manera que es podria obtenir més quantitat de gas al final del procés.

$$V_{líquid} = V_{cilindre} = 100 \text{ L}$$

$$V_{gas} = V_{cúpula} = 50 \text{ L}$$

### **9.2.2. Obertures**

#### **a) Canals d'entrada**

Els canals d'entrada són aquells per on entra el líquid reaccionant. Se'n situaran dos a la part cilíndrica del bioreactor, per un entrarà la mescla de líquid, glutamat i glucosa, que trobem en el cabal d'alimentació, i per l'altre s'introduirà el cabal d'aire, el qual aportarà oxigen a la reacció.

Adicionalment s'afegiran quatre entrades més, situades a la cúpula superior, una per poder regular la temperatura, l'altra per poder mesurar el nivell de pH de la reacció, i les altres dues amb un diàmetre inferior s'afegiran per si s'hagués d'extreure o bé obtenir algun altre component per millorar el rendiment de la reacció.

#### **b) Canals de sortida**

Pel que fa als canals de sortida en tindriem quatre. En primer lloc a la part inferior del recipient trobem una obertura que ens permetrà recollir el líquid reaccionant junt amb 0,6 g/L de glucosa, ja que el fermentador opera amb un sistema continu-alimentat i per poder mantenir el volum més o menys constant s'ha d'anar extraient líquid a mesura que es va introduint.

En segon lloc trobem tres obertures més a la part superior de la cúpula. Una d'elles correspon a la sortida de gasos, la qual presenta un diàmetre igual al de les obertures per on s'introdueixen el termòmetre i el pH-metre respectivament. I les altres dues obertures presenten un diàmetre inferior, i s'afegeixen addicionalment per si s'hagués d'extreure alguna mostra de líquid, o bé convingués recuperar més quantitat de gas, evitant problemes de sobrepressió.

### 9.2.3. Vàlvules de control

Les vàlvules de control ens permetran regular els diferents canals d'entrada i sortida i se situaran en cadascuna de les diferents obertures dels canals d'entrada i sortida del bioreactor.



**Figura 33: Vàlvula de bola [54]**

En aquest cas les vàlvules més utilitzades són les vàlvules de bola (Fig.33), ja que presenten un disseny senzill i són relativament econòmiques. Funcionen amb una clau de pas que permet regular els diferents fluxos, amb l'avantatge que el fluid pot circular directament quan es troba en la posició d'obertura, presentant una pèrdua de càrrega mínima respecte altres sistemes.

Aquestes vàlvules es poden regular gràcies a un actuador o bé manualment [54]. En el cas d'aquest projecte al fer el disseny a nivell de planta pilot ens limitarem a utilitzar el sistema manual, d'aquesta manera el preu no s'incrementa.

### 9.2.4. Agitador i motor

Una de les parts més importants del fermentador és l'agitador, el qual ha de presentar unes característiques específiques per assegurar una bona mescla i un bon rendiment de reacció.

En aquest projecte el que es vol és aconseguir un sistema homogeni i estable, amb una velocitat d'agitació d'aproximadament 300 rpm. Al treballar a nivell de planta pilot amb un agitador simple tipus turbina com el que es mostra a la Fig.34 en tindriem suficient. En aquest cas s'utilitzarà un agitador en sèrie VPP3 amb una turbina axial de tres pales.

Aquest tipus d'agitadors estan dissenyats per a la mescla de fluids amb alguna viscositat. Són adequats per tancs de fins a 5m<sup>3</sup> de volum, essent la seva velocitat de funcionament estàndard de 300 rpm.

L'avantatge d'aquest model respecte altres agitadors és que gràcies a l'hèlice de perfil axial tipus S, permet obtenir una relació equilibrada entre el cabal de bombeig i la potència absorbida. A més, en cas necessari l'hèlice es pot ajustar fàcilment al llarg de l'eix.

En referència al sentit de rotació de la turbina, aquest es pot canviar en intercanviar els cables que alimenten el motor. A més a més el seu sistema de manteniment és molt senzill, només cal connectar o desconnectar l'interruptor en treballar [55].



**Figura 34: Agitador simple [55]**



Pel que fa a les seves característiques tècniques són les que es mostren a continuació, i més endavant es detallen en una taula resum (Fig. 35).

- Tancs de fins a 5 m<sup>3</sup>
- Motors de potència de 0,18 kW a 2,2 kW
- Velocitat d'agitació de 300 rpm
- Hèlix de perfil axial S, de diàmetres entre 200 i 400 mm
- Longitud màxima de l'eix 1500 mm
- Turbina axial de dues o més pales
- Eix i hèlice en AISI 316, o recobert de polietilè

Modelo	Motor kW	rpm	A	B	D	L max.	N	P	kg
VPP3-01 03 B 01	0,18	310	187	122	200	1500	165	200	22
VPP3-03 03 B 25	0,37	306	207	154	250	1500	165	200	24
VPP3-05 03 B 02	0,75	308	224	159	300	1500	210	250	31
VPP3-06 03 B 03	1,1	309	274	208	350	1500	210	250	35
VPP3-07 03 B 04	1,5	289	248	208	400	1500	210	250	40
VPP3-08 03 B 04	2,2	289	309	208	400	1500	210	250	45
Dimensiones en [mm]									

**Figura 35: Característiques tècniques dels diferents models d'agitadors [55]**

En quant al material el més utilitzat és l'acer inoxidable 16Cr-2Ni, el qual consta d'un 0,20% de Carboni, un 16% de Crom i un 2% de Níquel amb una resistència mecànica de 95 kg/mm<sup>2</sup> i una duresa d'entre 275-300 HB [53].

A l'Annex I es pot observar el càlcul de la potència del motor, a partir del qual s'ha efectuat el càlcul de l'impacte ambiental.

#### 9.2.5. Sistema de control del pH (pH-metre)



**Figura 36: pH-metre [1.16]**

A la cúpula superior del bioreactor es dissenyarà una obertura en la qual es podrà introduir un sistema de control de pH, com seria el cas del pH-metre.

De pH-metres n'hi ha de diferents tipus en funció de les condicions de cada reacció. En aquest cas el reactor es manté a una temperatura de 30°C, molt pròxima a la temperatura ambient, de manera que el pH-metre en qüestió serà un de senzill, el qual constarà d'un sensor de pH per a processos de fermentació com el que es mostra a la Fig.36.

Aquest tipus de sensor presenta l'avantatge que la cavitat interna es pot omplir, de manera que se li pot introduir NaOH 1M, el qual permetrà mantenir la reacció a un pH constant de 5.

A més a més, el sensor consta de dos porus de ponts líquids de ceràmica, i l'elèctrode de referència es compon d'una trampa d'ions de plata, els quals inhibeixen la generació de sulfur de líquid al voltant de la unió de ceràmica.

Pel que fa a les especificacions tècniques d'aquest tipus de sensor són les que es resumeixen a la Taula 4 [56].

<b>Rang de mesura</b>	<b>pH de 0 a 12</b>
<b>Temperatura de mesura</b>	De 0°C a 105°C (temperatura d'esterilització màxima de 130°C)
<b>Pressió de mesura</b>	Pressió atmosfèrica fins a 600kPa
<b>Elèctrode intern</b>	Viscós 3 M KCl-LR
<b>Unió líquida</b>	3 unions de ceràmica
<b>Forma del cap</b>	S7
<b>Material de la superfície mullada</b>	Vidre
<b>Aplicació</b>	Processos industrials, de fermentació, fabricació de paper...

No presenta cap detector de resistència de temperatura

**Taula 4: Especificacions tècniques dels sensors**

#### 9.2.6. Sistema de control de temperatura (termòmetre)

Igual que en el cas anterior del pH-metre, a la part superior del reactor se l'incorporarà una nova entrada que permetrà introduir un termòmetre i un sistema termòstat que mantindrà la temperatura del bioreactor constant a 30°C. Aquest termòmetre ha de ser prou llarg per entrar en contacte amb el líquid que es troba a la part inferior del fermentador.

A l'hora d'escollir-ne el model n'hi ha de molts tipus, tot i que el més utilitzant en els processos de fermentació és el que es mostra a la Fig.37, corresponent al model HI98501-1 amb rang de temperatura de -50°C a 150°C. Presenta una precisió de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , és ràpid i fàcil de visualitzar [57].



**Figura 37: Termòmetre [1.17]**

#### 9.2.7. Sistema d'aeració i circulació de fluids

En aquest projecte estem treballant amb un sistema de reacció semi-aeròbic, de manera que l'aeració és una de les parts més importants del procés de fermentació, ja que tal i com s'ha comentat a la primera part, una bona quantitat d'oxigen dissolt permet augmentar el rendiment de la reacció.

En aquest cas el sistema d'aeració ha d'incloure un compressor, un anell ruixador, canonades d'entrada i de sortida d'aire, filtres, manòmetres per poder regular el flux del cabal d'aire, i una sonda que permeti mesurar la quantitat d'oxigen dissolt.

En quant a l'alimentació, aquesta ha de ser contínua i constant, per mantenir l'estabilitat de la reacció, essent el cabal d'entrada d'aire de  $26 \text{ L}_{\text{aire}}/\text{min}$ .

### 9.2.8. Escalfador / resistència calefactora

En dissenyar bioreactors s'ha de tenir present quina és la temperatura de treball, ja que si aquesta és molt elevada caldria incorporar una camisa d'aigua a la part exterior del bioreactor per mantenir la temperatura constant.

En aquest projecte el procés d'obtenció d'etilè a partir del llevat *S. cerevisiae* no requereix la incorporació de cap camisa d'aigua, ja que la temperatura de treball és de 30°C, molt pròxima a la temperatura ambient. El que sí que es necessita incorporar és un escalfador o una resistència calefactora a l'entrada del bioreactor, de manera que el cabal d'alimentació ja entra a 30°C i senzillament s'ha de mantenir aquesta temperatura al llarg de tot el procés de reacció.

### 9.2.9. Sistema d'extracció de gasos

Per acabar, el que ens interessa recuperar al final del procés és l'etilè en forma gas, el qual es va acumulant a la cúpula superior juntament amb altres gasos com serien l'aire, el CO<sub>2</sub> i el vapor d'aigua. Aquests gasos s'extreuen del bioreactor gràcies a una bomba peristàltica, la qual proporciona excel·lents solucions de bombeig, permeten extreure els gasos del bioreactor sense que es perdi volum durant el procés.

Una de les avantatges que presenten les bombes peristàltiques és que no requereixen la incorporació de cap tipus de vàlvules, ni cap sistema de segellat. De manera que el manteniment d'aquestes és relativament econòmic, ja que senzillament s'ha de procurar mantenir el tub o mànega per on circularan els gasos en bones condicions.

Un cop extrets els gasos, aquests s'han de separar gràcies a un sistema de membranes que s'incorporarà al final del procés, les quals permetran recuperar la major quantitat d'etilè en forma gas possible. Aquest sistema al treballar a petita escala no és un dels elements més importants, ara bé, en el moment en què es vulgui realitzar el projecte a escala industrial, aquesta passarà a ser una de les parts crucials, ja que augmentarà la generació de gasos contaminants com seria el cas del CO<sub>2</sub>, i s'hauran de prendre més mesures preventives de circulació i separació de gasos.

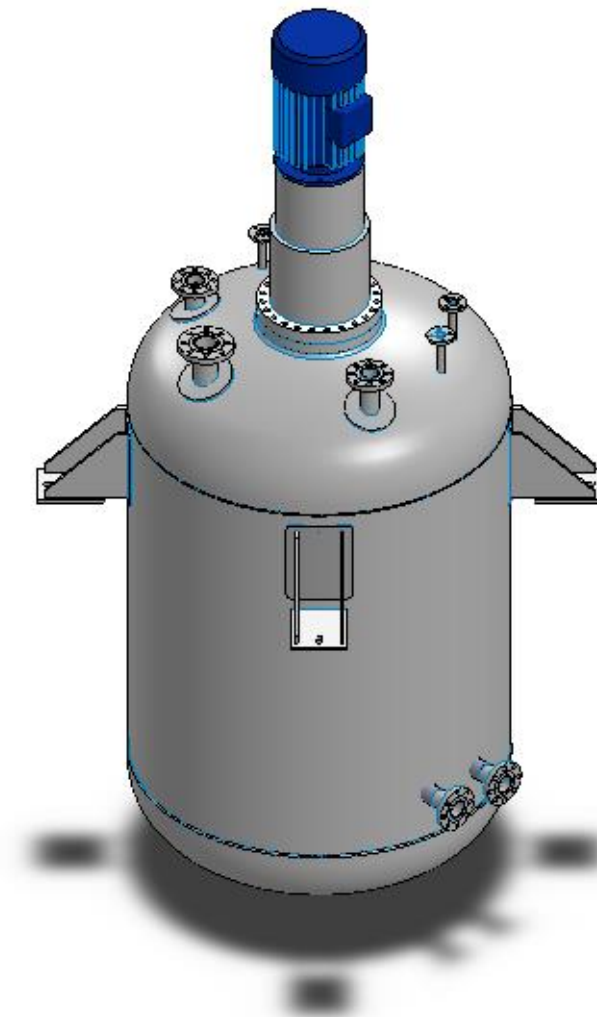
### 9.2.10. Altres

A part de tots els elements que s'acaben de comentar, els quals són comuns en la majoria de reactors, alguns d'ells incorporen addicionalment un sistema de deflectors. Aquests es col·loquen soldats a l'interior del bioreactor, amb l'avantatge que permeten reduir els vòrtex del fluid dins del tanc, augmentant l'eficàcia de l'agitació.

Durant el moviment d'agitació, els deflectors obliguen al líquid a realitzar un recorregut sinuós a través del cos cilíndric, desviant les partícules quan apareixen dins la seva regió i trenquen el moviment circular que imposen els impulsos generant una major turbulència i mesclat. També augmenten la transferència de calor. Ara bé, en el cas particular d'aquest treball, al tractar-se de volums relativament petits, no és necessària la incorporació de deflectors. A més a més, les parets del recipient són llises i la seva velocitat d'agitació és relativament petita, essent els seus rendiments de mescla els òptims [58].

### 9.3. Disseny

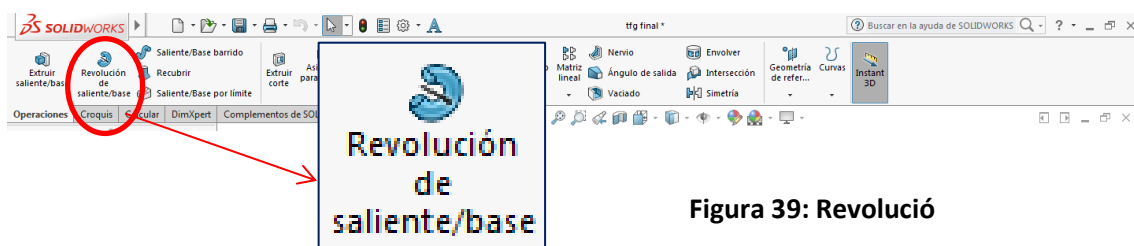
A continuació es mostra el disseny del fermentador que s'ha realitzat amb el programa Solidworks® (Fig.38).



**Figura 38: Vista del fermentador**

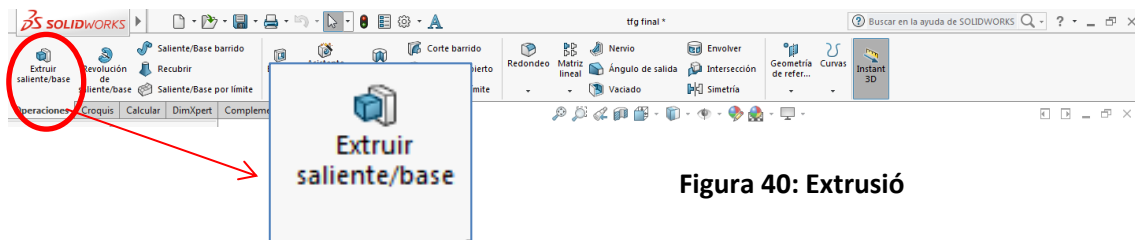
L'estructura base que seria la corresponent a la part cilíndrica i a les dues cúpules, la superior i la inferior, es va realitzar com si es tractés d'una mateixa estructura, la qual es va revolucionar (Fig.39).

En primer lloc es va agafar la vista de l'alçat com a principal, i es va dissenyar el perfil dret del cos, seguidament es va traçar un eix de revolució i es va obtenir la base del bioreactor desitjada.



**Figura 39: Revolució**

Una altra alternativa podria haver sigut agafar la vista de la planta com a principal, traçar dues circumferències concèntriques, una amb radi de 245 mm i l'altre amb un radi de 4 mm menys, per obtenir el gruix de la paret del bioreactor i posteriorment extruir (Fig.40) la superfície fins a una altura de 520 mm, de manera que s'obtingués la base del cos cilíndric.

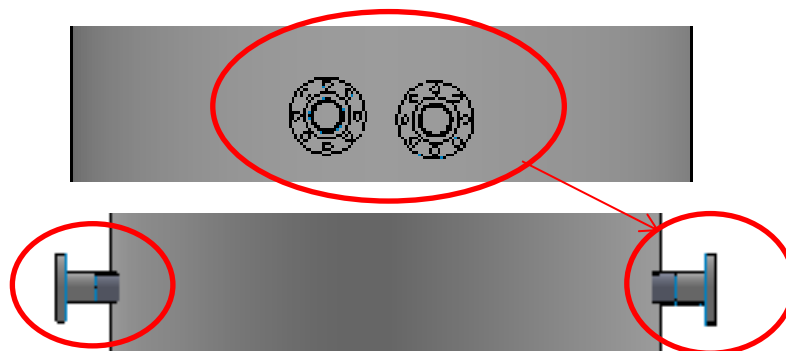


**Figura 40: Extrusió**

Un cop traçada la base es passarien a dissenyar les dues cúpules, la superior i la inferior per revolució, partint de la vista de l'alçat i amb un gruix de 4 mm igual que la base. Inicialment s'havia comentat de dissenyar la cúpula com si es tractés d'una semiesfera, ara bé, l'estructura presentava un disseny massa forçat, de manera que la part de la cúpula s'ha dissenyat una mica més eixatada, tractant-se d'una superfície tori-esfèrica.

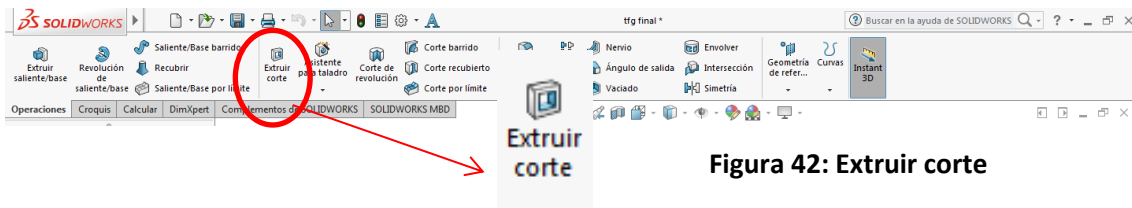
A partir del disseny de la base, cal incorporar els elements essencials en el cos, com serien les diferents entrades i sortides. Per explicar-ne els passos que s'han seguit s'ha dividit el cos en dues parts, la cilíndrica i la cúpula.

La part cilíndrica consta de 4 peus que s'utilitzen com a suport i de tres obertures (Fig.41), per on entra i surt cabal.



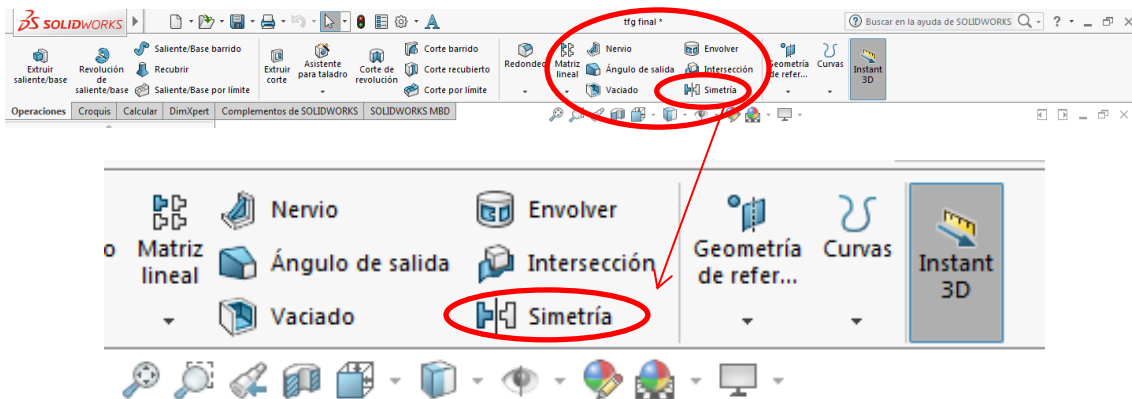
**Figura 41: Vista de les obertures laterals**

Pel que fa a les obertures, com que totes elles són iguals, el que s'ha fet és dissenyar-ne una i per simetria obtenir les altres. L'obertura inicial és la corresponent al cabal d'alimentació, la qual s'ha situat a la dreta de la vista frontal. Per traçar aquesta obertura el que s'ha fet és dissenyar un pla, paral·lel al pla de perfil, i per extrusió s'han anat realitzant les diferents parts i anells que consten en el disseny. Per fer-ho més senzill, els forats que s'observen en la vàlvula d'entrada s'han fet utilitzant l'eina d'extruir corte (Fig. 42), i fent simetria.

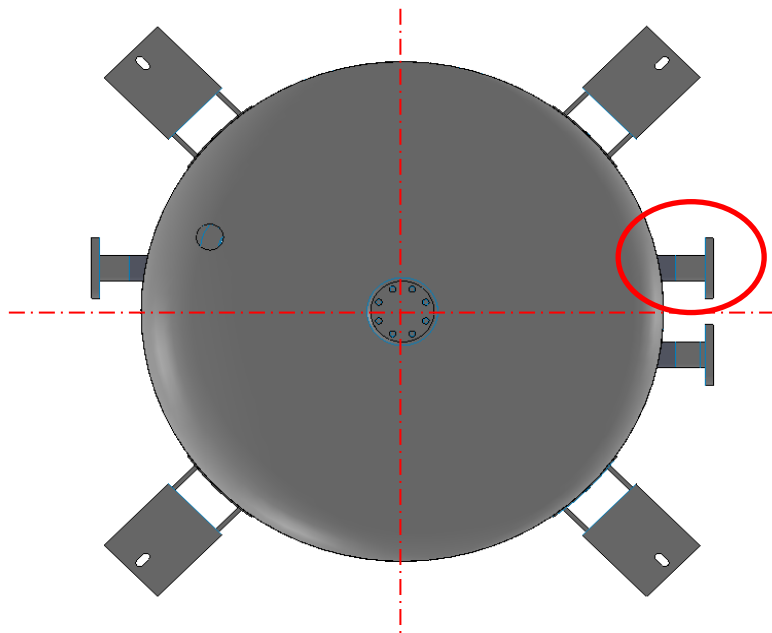


**Figura 42: Extruir corte**

Un cop dissenyada la vàlvula central per simetria (Fig. 43) en els perfils de l'alçat i del perfil s'han obtingut les altres dues obertures.



**Figura 43: Simetria**

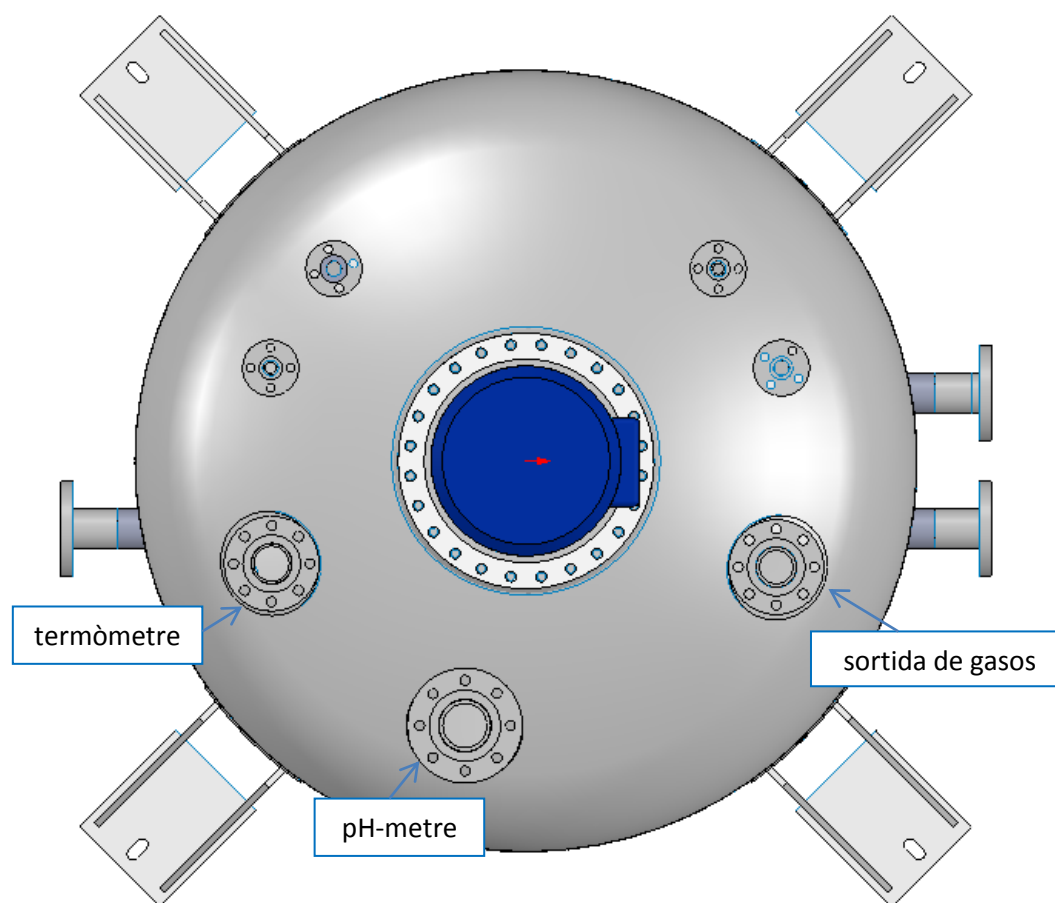


**Figura 44: Vista de les obertures laterals**

A la Fig. 44, la vàlvula que es mostra encerclada en vermell és la central, i a partir d'aquí s'han obtingut les altres.

Seguidament, un cop es tenen els cabals d'entrada i de sortida que se situen en la part cilíndrica, es passarà a dissenyar els quatre suports. En aquest cas, també se'n dissenyarà un a partir de diferents operacions d'extrusió, i per simetria s'obtindran els altres.

Ara es passarà a explicar com s'ha dissenyat la cúpula superior:



**Figura 45: Vista cúpula superior**

Tal i com es pot observar a la Fig. 45, corresponent a la vista superior del bioreactor, la cúpula superior consta de set vèlvules diferents, quatre de petites i tres de grans.

Les tres obertures més grans són les que corresponen a l'entrada del termòmetre, l'entrada del pH-metre, i la sortida de gasos, on s'hauria d'incorporar un tub per extreure'ls i posteriorment separar-los i recollir l'etilè en forma gas.

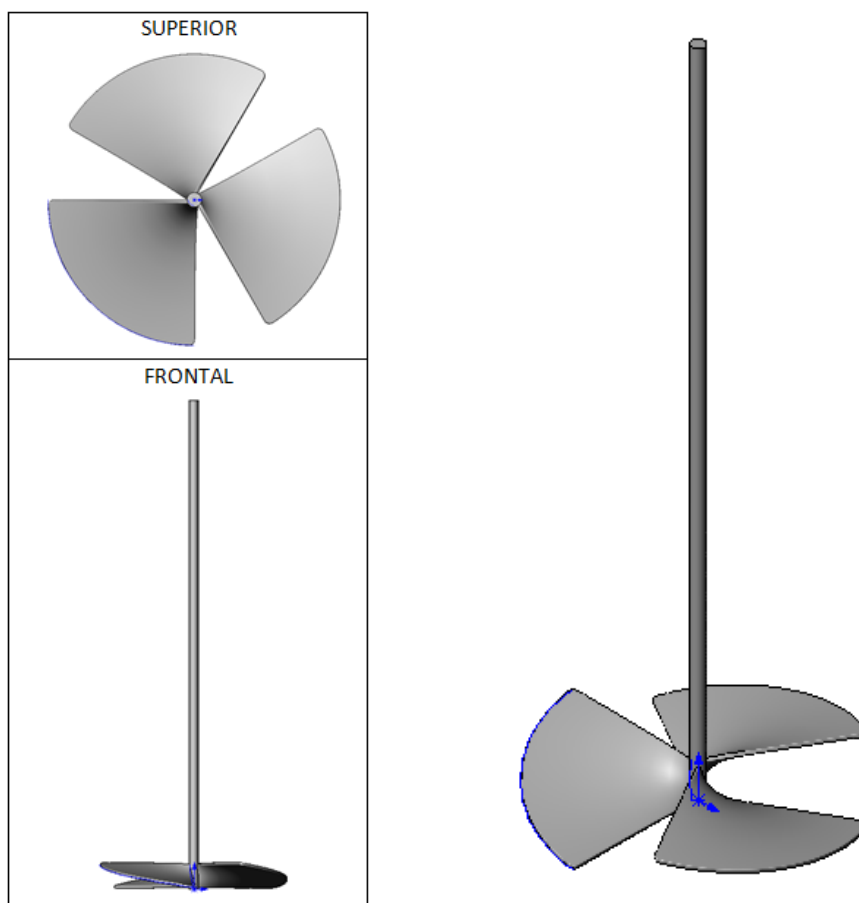
Pel que fa a les altres quatre entrades més petites, són entrades addicionals que s'utilitzaran per introduir o extreure mostres. Una d'elles és per on s'introduirà NaOH 1M per mantenir el pH de la reacció constant a 5, i les altres serviran per fer proves, com seria afegir nous reactius al bioreactor per obtenir un millor rendiment de la reacció.

En quan al disseny s'ha seguit el mateix procediment que en el cas de les vèlvules anteriors i per simetria s'han anat col·locant al llarg de tota la cúpula superior, distribuïdes simètricament.

A la part superior del bioreactor se li ha incorporat un motor, per accionar les pales que permetran agitar el contingut a l'interior del bioreactor. En aquest cas el motor (corresponent

a la part blava) s'ha extret d'un prototip ja realitzat, el qual apareix referenciat a l'apartat anterior [55].

Pel que fa al cos de l'agitador i l'hèlix (Fig.46) s'han dissenyat a part, gràcies a un tutorial de YouTube, i aplicant les dimensions desitjades per aquest cas en particular [71].



**Figura 46: Agitador**

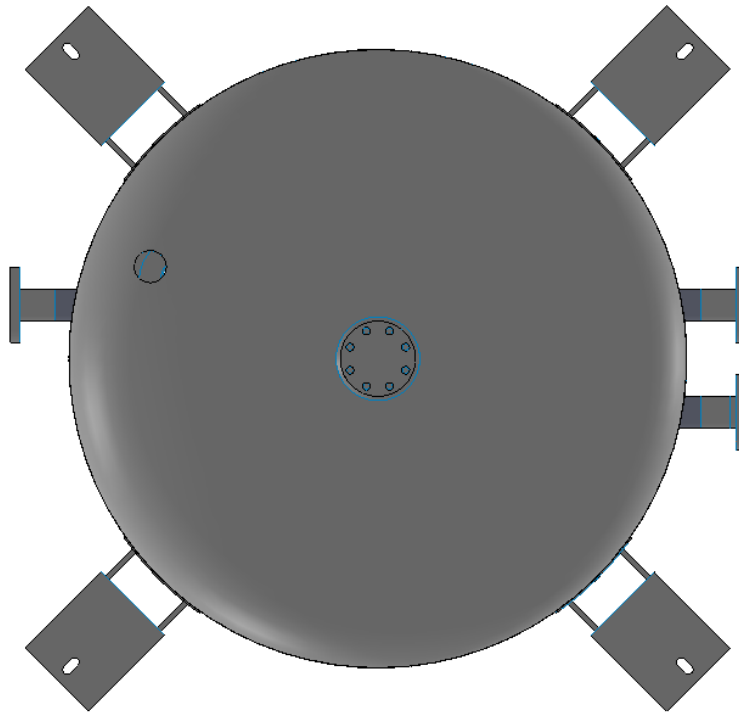
Tal i com s'observa a la Fig. 46, les pales dissenyades per a dur a terme el procés d'agitació presenten un perfil helicoidal. Aquest tipus de pales tenen l'avantatge de proporcionar una agitació vertical, gràcies a la qual els gasos d'etilè es formen a major velocitat i d'aquesta manera se'n pot recuperar més quantitat amb menys temps.

El que s'acaba de comentar és important, ja que s'ha de tenir en compte que en aquest projecte estem treballant amb un sistema bifàsic, de manera que el que ens interessa recuperar al final del procés és la fase gas, per tant com més ràpidament arribin els diferents components a la part superior del bioreactor i es volatilitzin millor.

Una alternativa hauria sigut utilitzar pales planes, les quals actuen en sentit radial. Ara bé, al tractar-se d'un agitador amb un eix considerablement llarg en comparació amb les dimensions de les pales, amb una agitació radial no s'haurien aconseguit els rendiments òptims ja que els diferents components haurien tardat més temps en reaccionar i arribar a la superfície.



Finalment, la cúpula inferior (Fig.47), presenta el següent disseny:



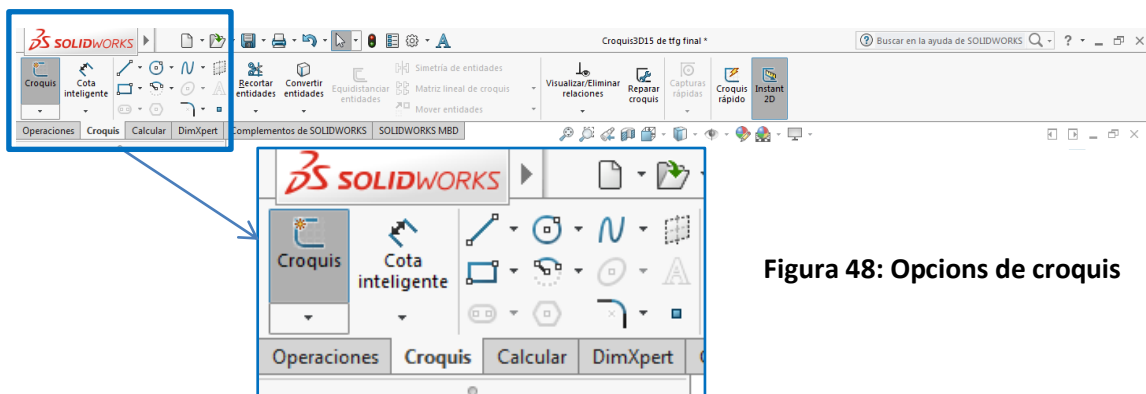
**Figura 47: Vista cúpula inferior**

On trobem una obertura lateral molt petita, en cas de que s'hagi d'extreure alguna mostra, i un suport central per fixar el bioreactor i evitar vibracions durant el procés d'agitació.

L'obertura s'ha realitzat utilitzant l'eina d'extruir corte, i el suport s'ha anat dissenyant a partir d'un plànol extra el qual s'ha extruït i dissenyat els diferents perfils.

Per les obertures que s'observen a les vàlvules és on es collaran els diferents cargols i femelles per subjectar les diferents parts del bioreactor. Aquests, no s'han dissenyat ja que es poden comprar directament a fàbrica sense la necessitat de dissenyar-los.

Per realitzar els diferents croquis i plànols s'ha utilitzat la pestanya croquis (Fig. 48), amb les opcions que es mostren a continuació:



**Figura 48: Opcions de croquis**

### 9.3.1. Vistes del bioreactor

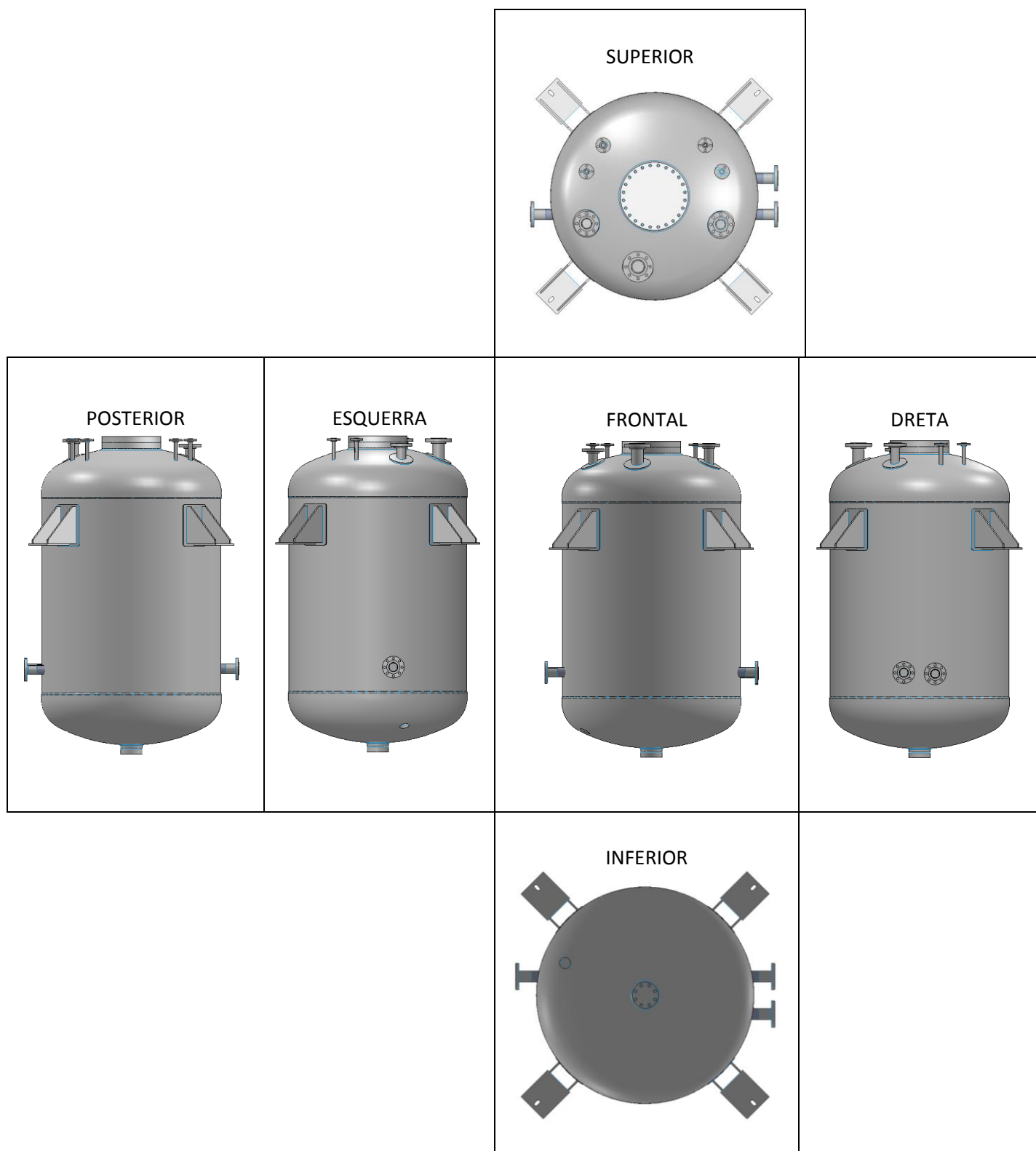
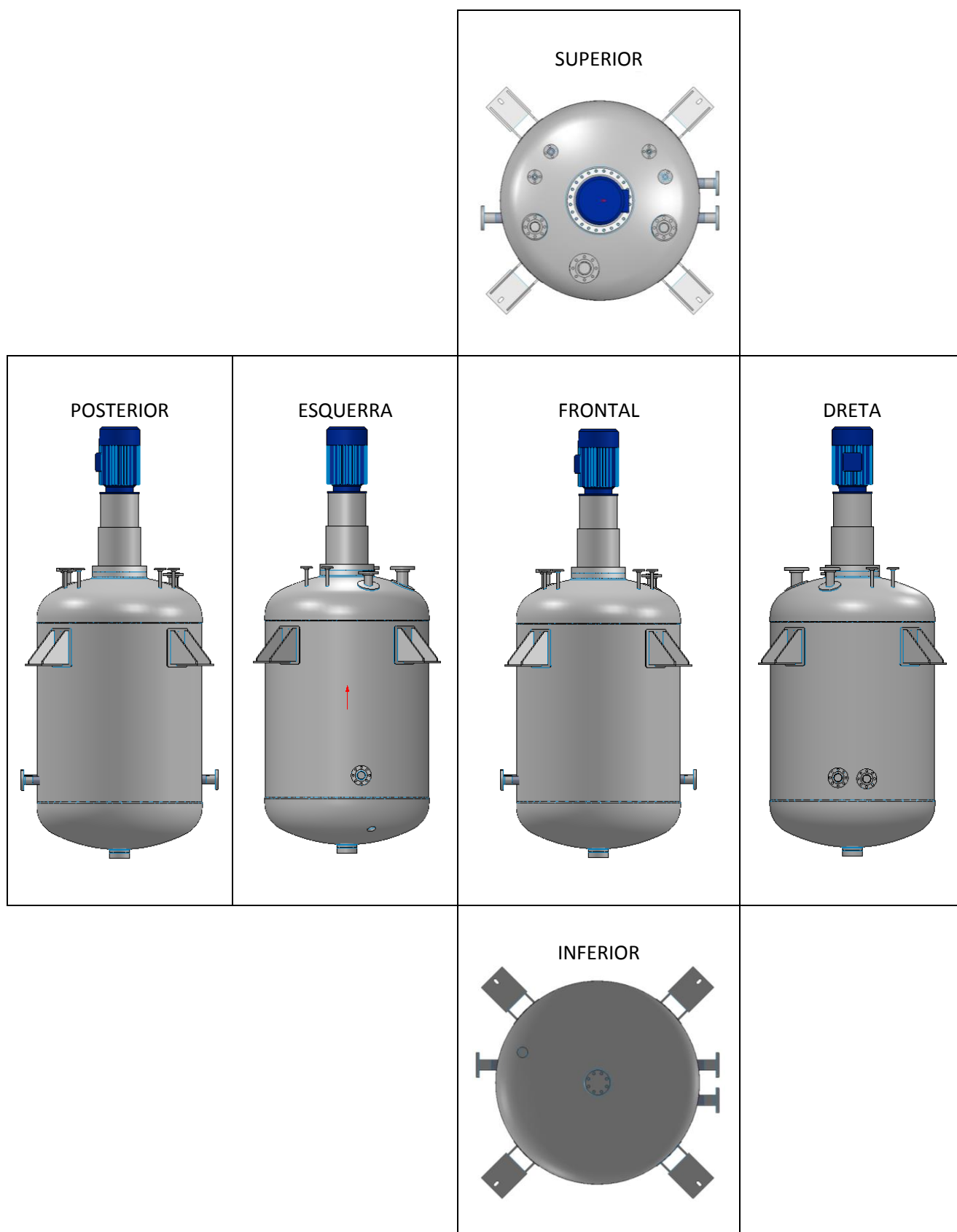


Figura 49: Vistes dels diferents perfils del bioreactor sense el motor



**Figura 50: Vistes dels diferents perfils del bioreactor amb el motor**

### 9.3.2. Isomètrica

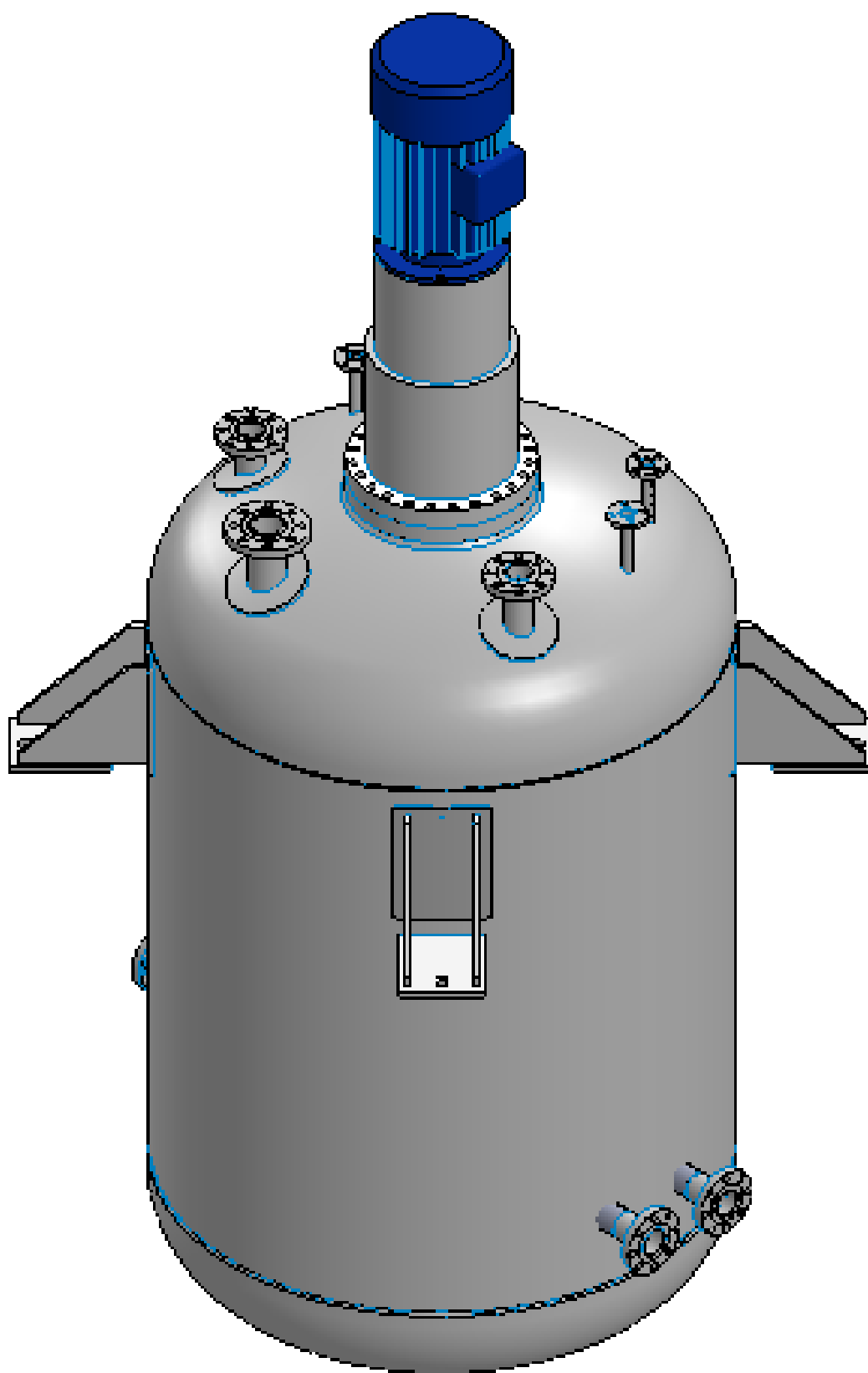


Figura 51: Vista isomètrica

### 9.3.3. Dimètrica

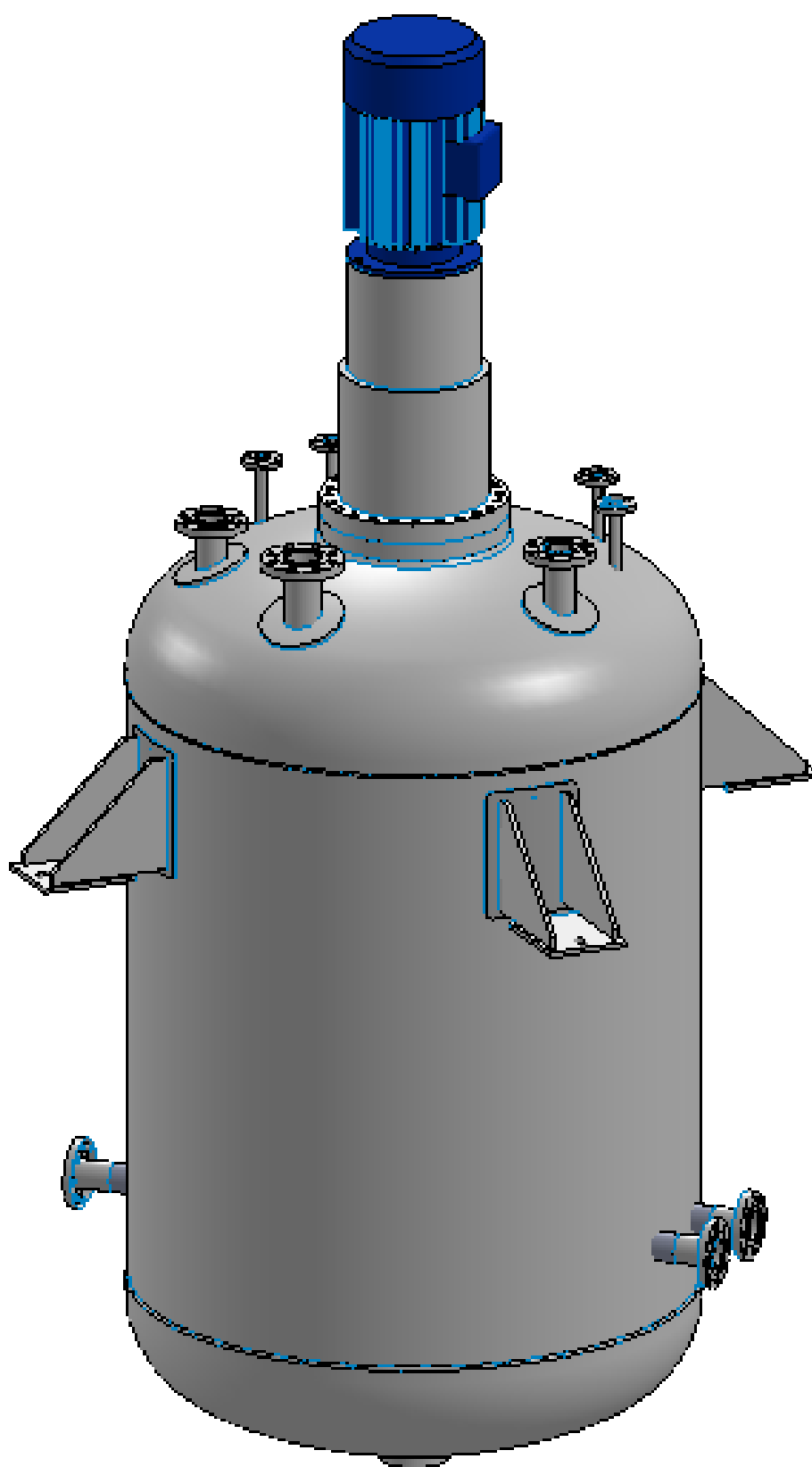


Figura 52: Vista dimètrica

#### 9.3.4. Trimètrica

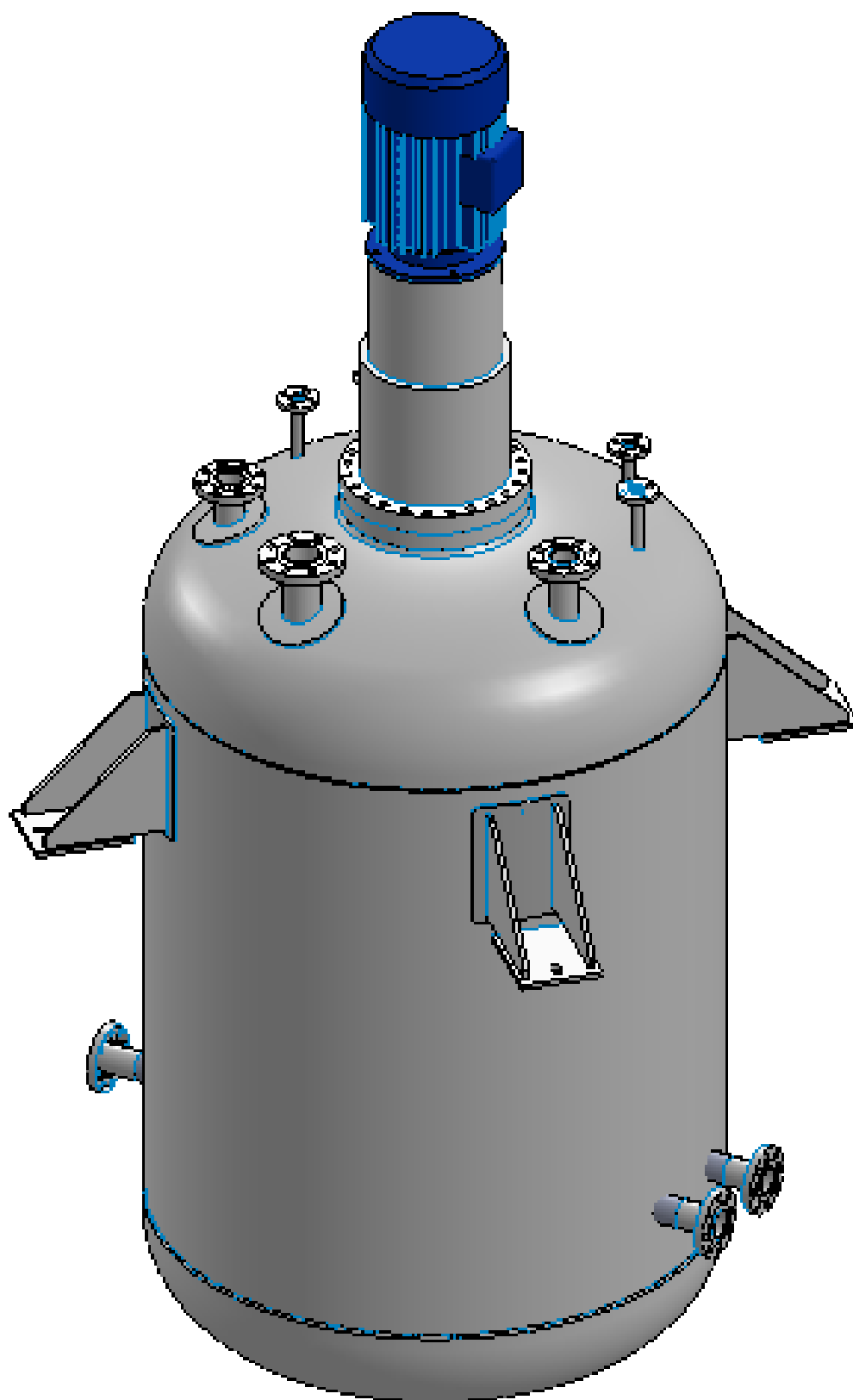
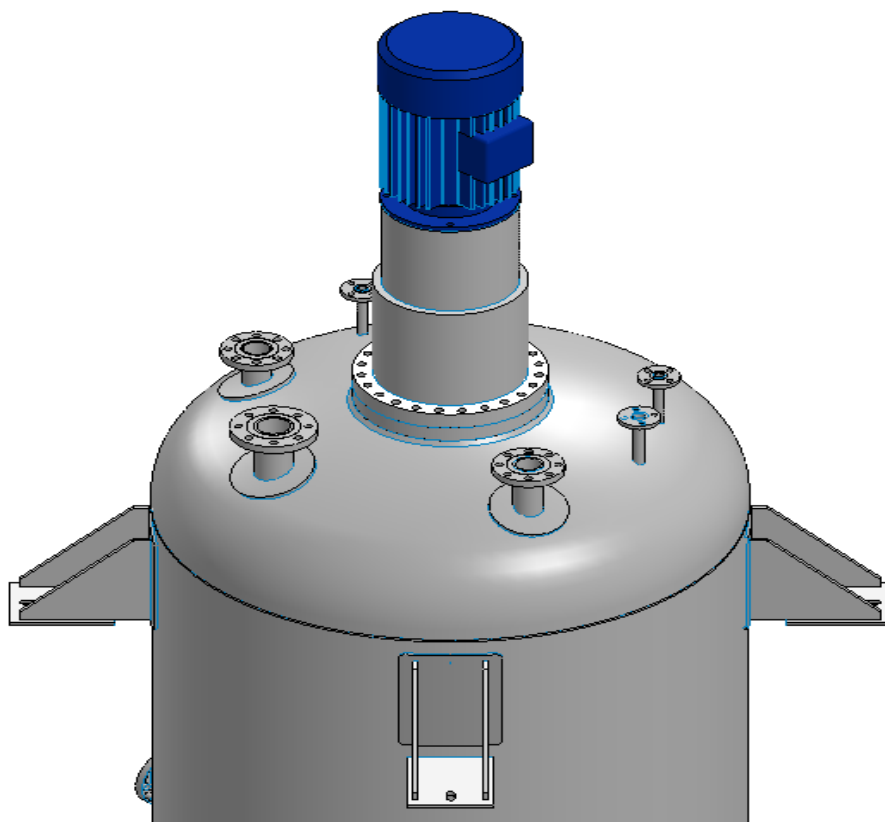
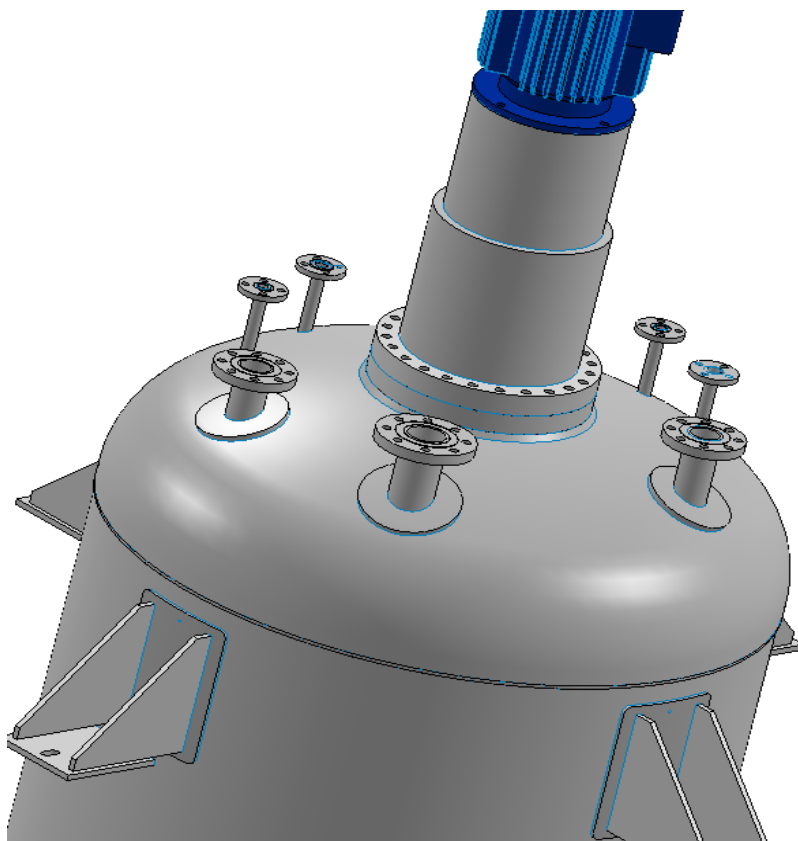


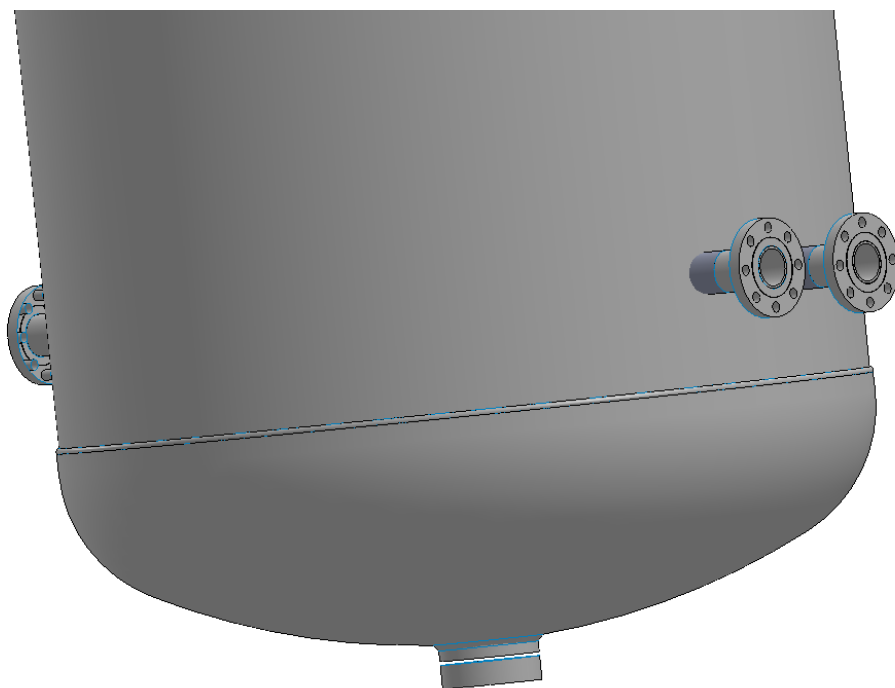
Figura 53: Vista trimètrica

### 9.3.5. Altres vistes

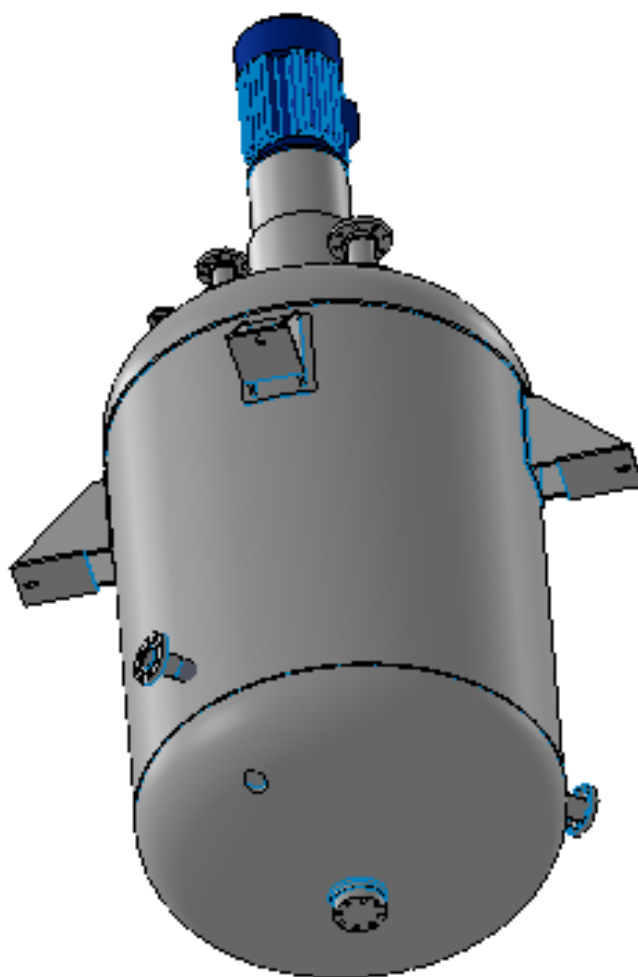


**Figura 54 (a i b): Vista secció superior i peus**

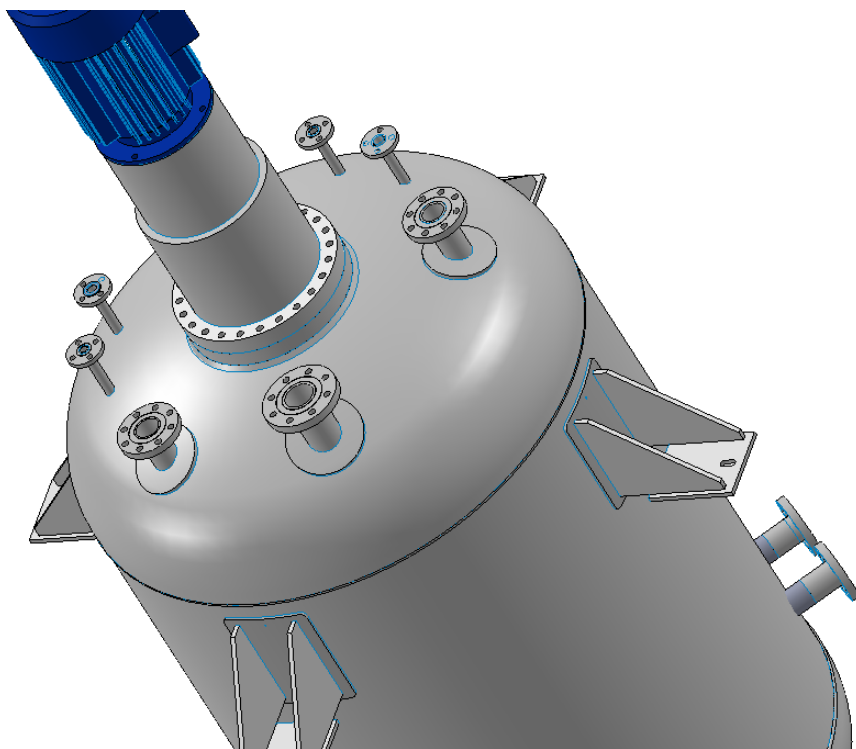




**Figura 55 (a i b): Vista secció inferior i suport**







**Figura 56: Vista vàlvules i suport**

### 9.3.6. Plànols

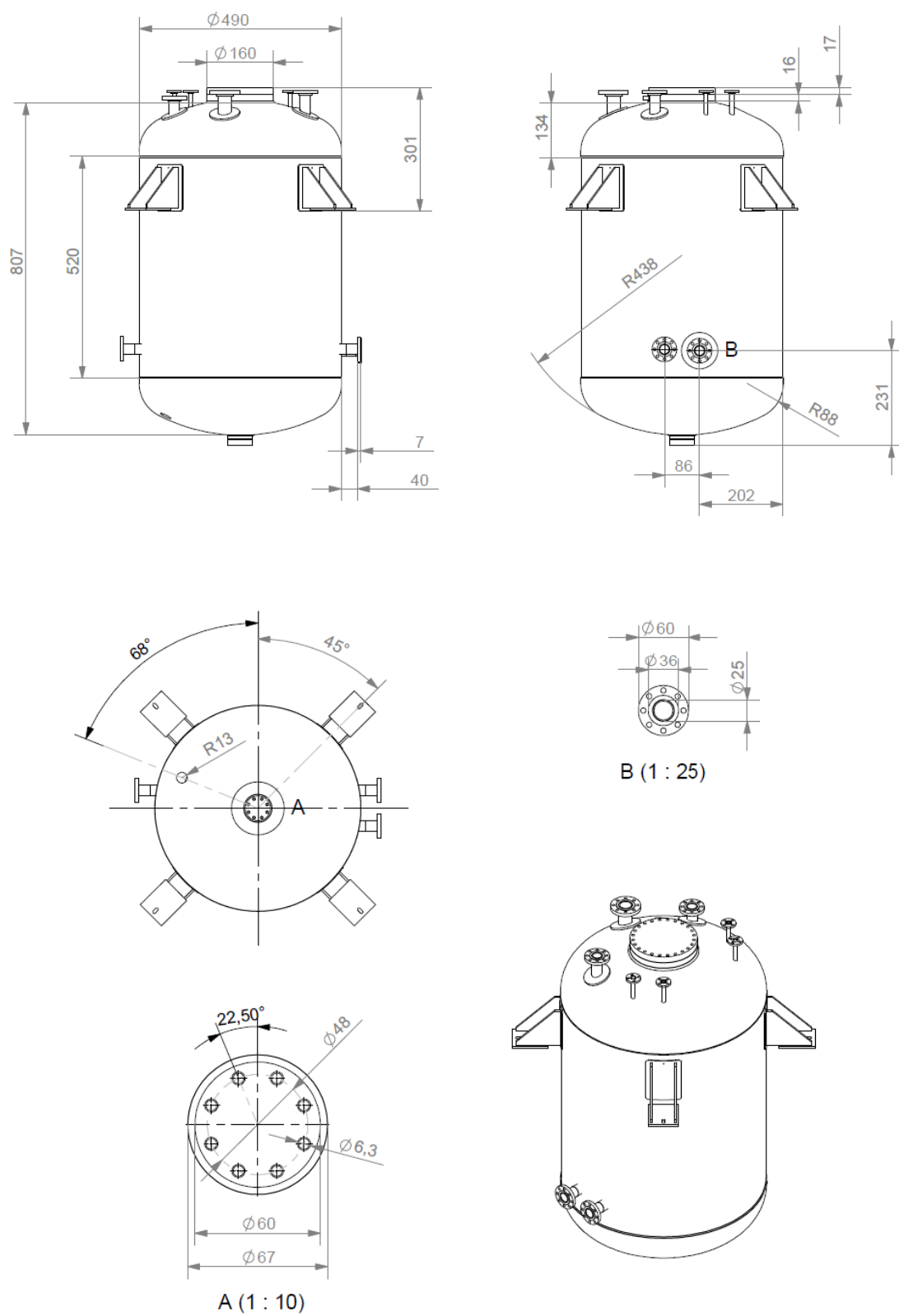
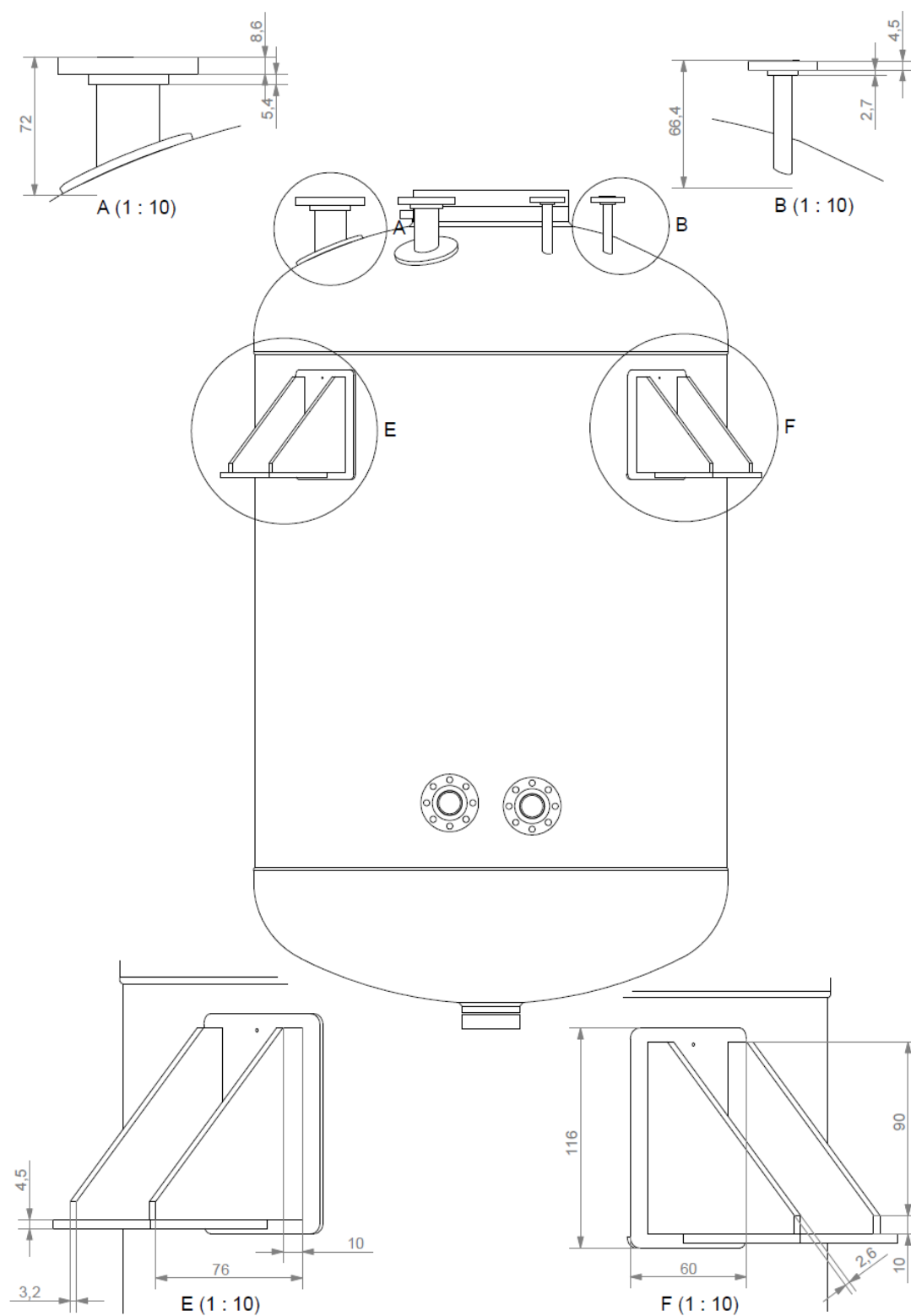


Figura 57: Plànol general del bioreactor



**Figura 58: Plànol de la vista lateral amb detall dels suports i les vàlvules superiors**

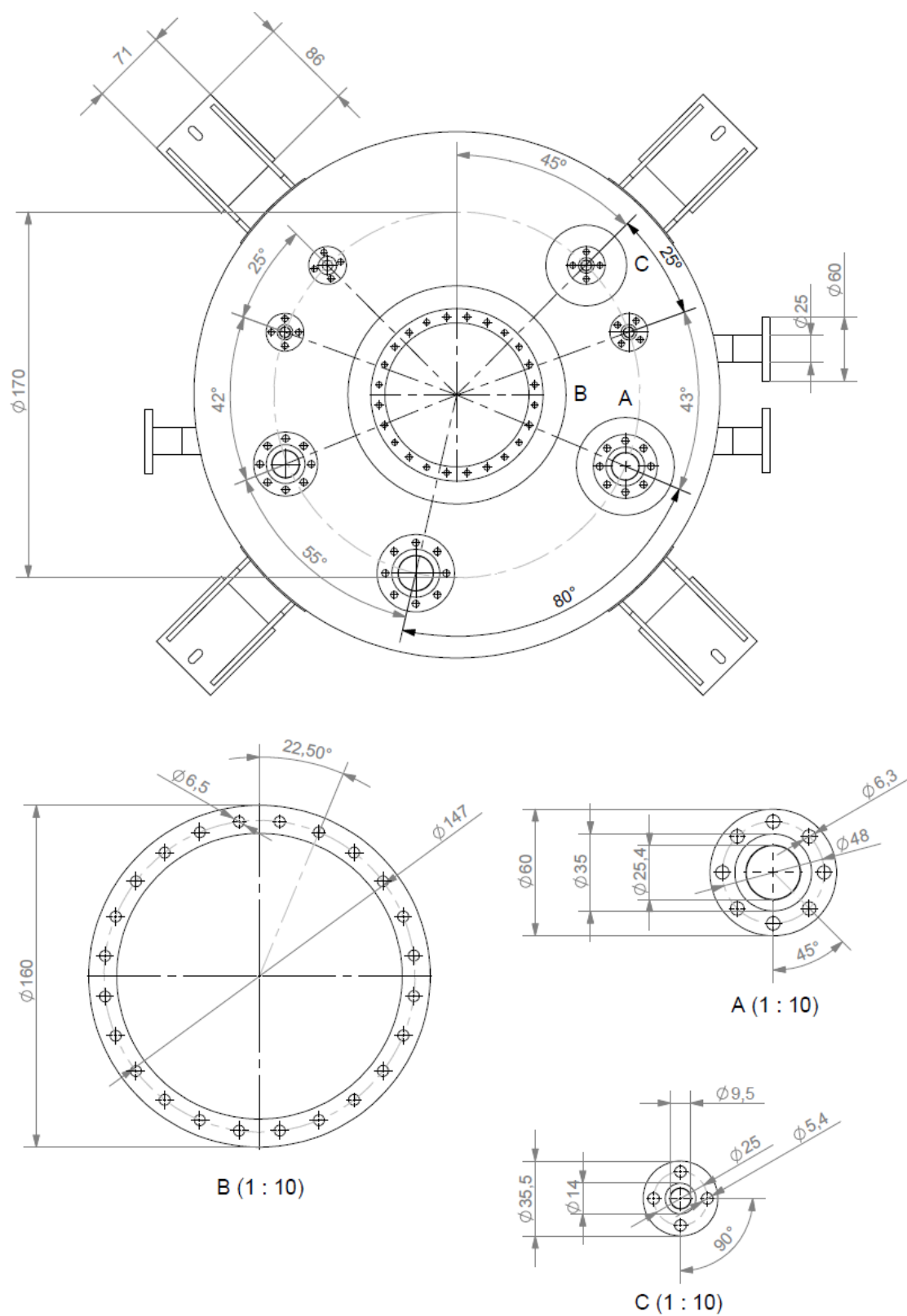
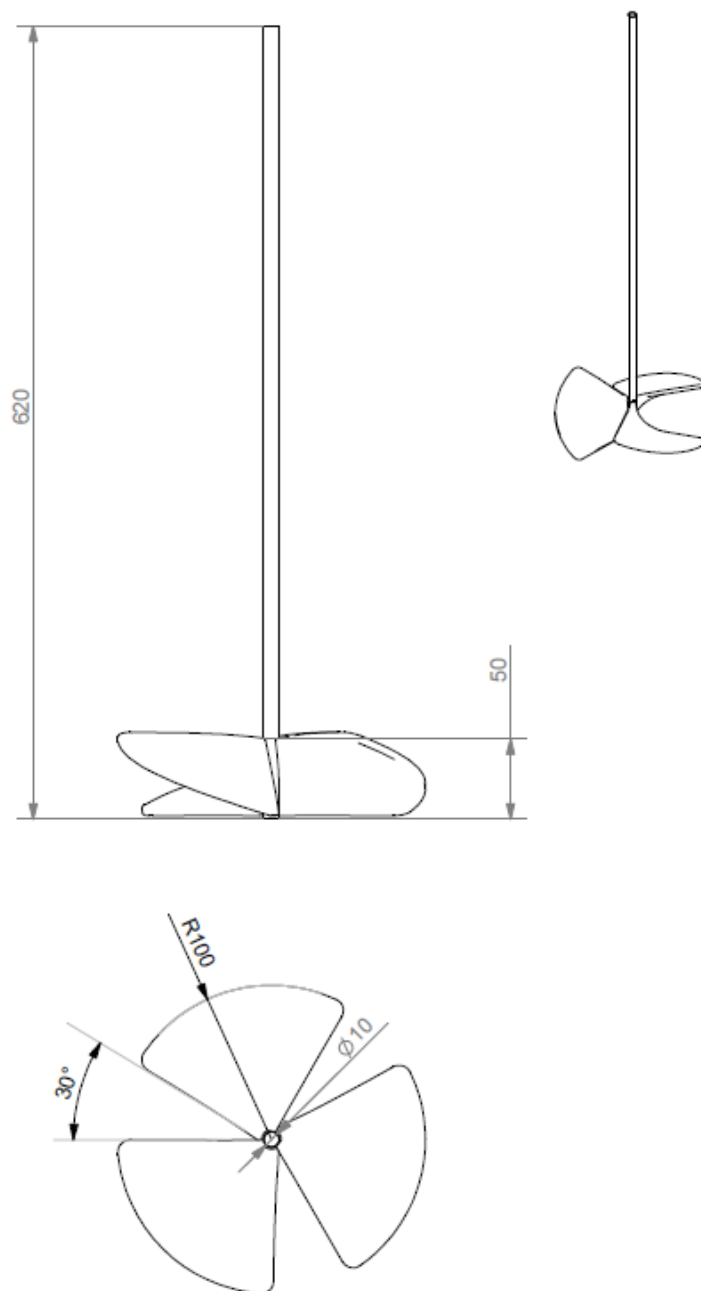


Figura 59: Plànol de la vista superior amb detall de les diferents vàlvules




**Figura 60: Plànol agitador amb detall de l'hèlix**

Els plànols que s'observen en aquest apartat es poden consultar a l'Annex III del treball, el qual s'ha entregat en un document adjunt en format pdf. Pel que fa a les dimensions que apareixen, aquestes estan expressades en mm.

Un cop s'ha dissenyat el bioreactor i es tenen clars els volums i cabals requerits per obtenir uns bons rendiments de formació d'etilè, es passarà a indicar les mesures de seguretat que convé tenir en compte en realitzar qualsevol prova de laboratori. Per començar però s'especificaran les característiques tècniques de l'etilè, ja que és el producte que ens interessa recuperar.

#### 9.4. Fitxa tècnica de l'etilè

Nom del producte	Etilè
Fórmula química	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Número d'identificació-UE	601-010-00-3
No. CAS	74-85-1
Densitat	1,1780 kg/m <sup>3</sup>
Massa molar	28 g/mol
Punt de fusió	-169,15°C
Punt d'ebullició	-103,77°C
Temperatura crítica	10°C
Pressió crítica	50,7 atm
Aparença	Incolor
pH	No aplicable
Punt de sublimació	No aplicable
Solubilitat en aigua	Misible
Estat	Gas
Perills físics	Gas inflamable i gas a pressió
Etiquetes de perillositat	
	[59]
Perills per a la salut	Toxicitat sistemàtica específica. Pot provocar somnolència i vertigen
Prevenició	Mantenir lluny de qualsevol flama o superfície calenta.
Emmagatzematge	Ambient ben ventilat

#### 9.5. Seguretat

En tota prova que es realitzi en el laboratori, on s'hagin de tractar diferents reactius químics és necessari tenir en compte una sèrie de normes de seguretat i prevenció de riscos, per evitar possibles incidents en realitzar les proves.

En el cas particular d'aquest projecte estem parlant d'un experiment al laboratori utilitzant un reactor a nivell de planta pilot, pel qual és convenient utilitzar el següent material de seguretat:

**Bata de laboratori:** Ens permetrà protegir de qualsevol producte químic que es pugi vessar o despendre durant les proves al laboratori



**Guants de seguretat:** Sempre que es treballi amb productes químics, els quals puguin reaccionar o bé produir cremades a la pell, s'han de protegir les mans amb guants de seguretat. Normalment en les proves que es realitzen al laboratori els guants acostumen a ser de làtex o bé de nitril.



**Ulleres de protecció:** En realitzar qualsevol tipus de reacció, especialment les que requereixen materials peril·losos, és convenient protegir-nos la vista de qualsevol despreniment que hi pugui haver. En el cas particular d'aquest projecte, estem treballant amb un bioreactor, el qual està tancat hermèticament. Ara bé, convé protegir-se els ulls per si en introduir alguna de les mostres o realitzar alguna prova s'activés l'agitador i ens saltés líquid a la cara. Aquest cas també és aplicable als gasos que s'extreuen del bioreactor, entre ells l'etilè, els quals ens poden provocar irritacions als ulls.



**Calçat:** En qualsevol prova de laboratori convé anar equipat amb un calçat tapat i no portar mai sota cap concepte els peus descoberts, ja que tot i anar amb molta cura, sempre hi pot haver la possibilitat de que es trenqui algun recipient de vidre o bé es vessi algun producte químic. Amb les proves que es realitzen amb un calçat normal n'hi ha suficient. Ara bé, si l'experiment es realitzés a gran escala s'hauria de dur un calçat de seguretat adequat, per prevenir qualsevol imprevist a planta.



**Protecció cabell:** Tot i no prestar-hi molta atenció, el cabell és una de les parts que també cal protegir. En cas de que sigui llarg, convé lligar-lo amb una cua per evitar que no molesti durant la realització de les proves al laboratori. En ocasions també convé protegir-se'l amb un gorro de seguretat, per evitar que pugui caure algun cabell en les proves que s'estan realitzant.



Tenint present la fitxa tècnica de l'etilè i els elements de seguretat que s'acaben de comentar, s'haurien de manipular els gasos en una campana de seguretat o vitrina de vidre, evitant en tot moment el contacte amb qualsevol tipus de flama.

Els elements de seguretat indispensables serien les ulleres de seguretat, els guants i la bata.

A nivell de prevenció, s'ha de tenir en compte que per mantenir el pH de la reacció constant s'afegeix NaOH a l'interior del bioreactor, el qual és perillós pels ulls i la pell. Alguns dels símptomes que es pateixen són irritacions lleus, corrosió, cremades, entre d'altres. És per això que convé anar molt ben protegit i equipat.

Com a mesures de seguretat addicionals, convé utilitzar una pantalla de protecció per evitar el risc d'exposició a causa d'algun esquitx de líquid, així com també és necessària la presència de dutxes i rentat d'ulls a la planta pilot.

En manipular bioreactors a una escala major com seria a nivell industrial, cal utilitzar un calçat adequat i prendre unes mesures de seguretat més extremes, seguint la normativa establerta.

Finalment, en funció de cada empresa o organisme, és necessari tenir estipulat un pla de contingència per evitar qualsevol situació de risc potencial que pugi aparèixer.

## 10. Estudi econòmic

En tot projecte, per dur-lo a terme es necessita realitzar una inversió inicial, la qual pot no ser amortitzable fins al cap d'uns anys. És per això, que un cop plantejats els objectius principals, la motivació del projecte i realitzat el disseny del bioreactor que ens permetrà arribar a uns nivells òptims d'obtenció d'etilè, és necessari realitzar un exhaustiu estudi econòmic, per saber si el projecte és rendible i aplicable a llarg termini.

En l'estudi econòmic s'han de tenir presents els costos de tots els elements necessaris per dur a terme el projecte. Entre aquests elements trobem la inversió necessària per dur a terme la construcció del bioreactor, els elements de seguretat que es requereixen per realitzar les proves, el material de laboratori, els costos dels reactius que s'han d'utilitzar, entre d'altres.

A continuació s'aniran detallant un per un aquests costos.

### 10.1. Bioreactor

Per començar ens centrarem en els costos de construcció del bioreactor, el qual dividirem en funció de les seves parts, els seus elements, i el tipus de material que s'utilitza en cada cas.

#### 10.1.1. Recipient cilíndric i cúpula

Els preus del recipient cilíndric i la cúpula s'estimaran a partir del preu d'un fermentador bàsic, el qual es pot comprar per internet pel preu de 170€. El fermentador en qüestió presenta un disseny senzill amb una única obertura i està construït amb acer inoxidable, en el cas d'aquest treball se li han d'incorporar 10 obertures i diferents elements més, els quals faran que el preu s'incrementi considerablement. A continuació es detallen cadascun d'aquests elements i els costos que representen [60].

##### a) Suport base

A la part inferior del bioreactor se li incorporarà un peu, que servirà de suport per amortir les vibracions que es produeixen en el bioreactor durant el procés d'agitació. La incorporació d'aquest suport en el bioreactor tindrà un cost de 25€/unitat [60].

##### b) Obertures

En el cas del fermentador d'aquest treball se li haurien d'incorporar un total de 10 obertures corresponents a:

- 1 Cabal d'alimentació
- 1 Cabal d'entrada d'aire
- 1 Cabal de líquid de sortida (líquid que s'extreu per seguir alimentant el sistema)
- 1 Cabal de gasos de sortida
- 1 Entrada pH-metre
- 1 Entrada termòmetre
- 4 Obertures extres per si s'hagués de realitzar alguna prova o bé afegir i/o treure algun component



### c) *Peus*

A nivell addicional també se li incorporaran quatre peus en el fermentador, per poder-lo elevar a una certa altura en realitzar les proves al laboratori.

Ara per calcular el preu final del bioreactor s'ha d'agafar el preu base del fermentador, sumari-li la incorporació dels quatre peus, amb un preu unitari de 15,50€ el peu, més la realització de les diferents obertures, amb un cost de 25€ per a la realització de cada obertura, i el cost final de la realització del suport base.

$$170 + (15,50 * 4) + (25 * 10) + 25 = 507€$$

**Eq. 51**

Finalment s'acaba obtenint un cost final de construcció del bioreactor de 507€.

### 10.1.2. Cargols i juntes

Els cargols i les juntes són els elements essencials que trobem en el bioreactor, per evitar que es produeixin fugues de gas o de líquid, i són relativament econòmics.

Les juntes acostumen a estar soldades amb metall, i els cargols es compren a granel ja que d'aquesta manera el preu unitari surt millor. En el cas del bioreactor que s'ha dissenyat s'utilitzaran cargols d'acer inoxidable, de 2€ a 4€ la unitat en funció del diàmetre de la rosca [61].

### 10.1.3. Vàlvules

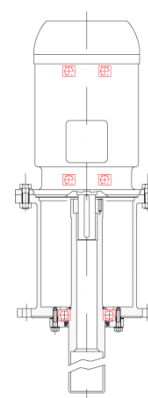
Les vàlvules són els elements que ens permeten regular els fluxos dels canals que entren i surten del bioreactor. Presenten un preu variable que va des de 1,85€ les més econòmiques, fins a uns 160€ les més cares, fabricades amb acer de carboni. En aquest projecte, es compraran un total de quatre vàlvules de bola PN 60, les quals surten a un preu unitari de 9,25€ [62].

### 10.1.4. Agitador i motor

L'agitador es divideix en dues parts, la superior corresponent al capçal i la inferior corresponent a l'eix i a l'hèlix.

A la part superior és on trobem el sistema motor (Fig. 61), el qual fa possible l'agitació, en aquest cas estem parlant d'un motor amb una potencia d'aproximadament 2 kW, amb un capçal en sèrie TM. L'avantatge d'aquest tipus d'agitadors és que tenen un accionament per eix i una torreta amb un coixinet axial-radial que permet absorbir els esforços de l'agitació. A més a més, són dels més econòmics que trobem al mercat [63].

Pel que fa a la unió amb la part d'accionament, aquesta es realitza gràcies a un acoblament rígid, de manera que la càrrega és exclusivament radial i d'un valor molt baix. El preu total d'ambdues parts i del motor és de 1250€, 850€ corresponents al cost del motor i 400€ pel cos de l'agitador.



**Figura 61: Capçal del sistema motor [63]**

#### 10.1.5. Resistència calefactora

La resistència calefactora s'utilitzarà per escalfar el líquid abans que aquest entri a l'interior del bioreactor. Com que la temperatura s'ha de mantenir a 30°C, molt pròxima a la temperatura ambient, no necessitem una resistència molt gran, ni tampoc de molta potència. Amb un model senzill com el que es mostra a la Fig. 62 serà suficient, el qual presenta un preu de 35€ [64].



**Figura 62: Resistència calefactora [64]**

#### 10.1.6. Sistema d'aeració

El sistema d'aeració consta d'un anell ruixador, un compressor, uns filtres i uns manòmetres [65].

**a) Anell ruixador**

Acostuma a ser un dels elements més sofisticats del sistema, i per tant un dels més cars. El que s'utilitzarà per pressupostar aquest projecte té un preu de 500€.

**b) Compressor**

El compressor és una màquina que permet augmentar la pressió del fluid mentre en redueix el seu volum. Al no ser un dels elements més importants del bioreactor n'escollirem un dels més econòmics com seria el de 34€, corresponent al model Mannesmann M01790.

**c) Plat perforat**

Els plats perforats són els elements que ens permeten obtenir una bona aeració del sistema, el seu preu acostuma a trobar-se entre 25€ i 30€.

**d) Manòmetre**

El manòmetre ens permet mesurar la pressió exercida a l'interior del bioreactor, acostuma a tenir un preu d'uns 10€ a uns 50€. En aquest treball utilitzarem el de 10€, ja que no és un dels elements més importants.

#### 10.1.7. pH-metre

Pel que fa als preus dels pH-metres aquests varien molt en funció de les seves propietats i característiques, essent el més econòmic d'uns 65€ i podent arribar a més de 1000€, en funció de la sofisticació que requereixi l'aparell [66].

En el cas d'aquest projecte, al necessitar un pH constant de 5 ens limitarem amb un dels més econòmics, com seria el de 85€.

#### 10.1.8. Termòmetre

Els termòmetres són un dels altres elements que varien considerablement de preu, podent trobar termòmetres de vidre de tan sols 11€, fins a termòmetres digitals de més de 300€ [67].

En aquest cas, n'escollirem un de digital, com el que s'ha descrit en l'apartat anterior, el qual presentarà un cost de 120€.

A continuació es mostra una taula resum on es detallen els diferents preus que s'han anat comentant, referents en el disseny del bioreactor.

Elements principals		Elements secundaris		Preu unitari	Unitats	Preu total
Recipient cilíndric i cúpula	Estructura			170€/estructura	1	170€
	Suport base			25€/estructura	1	25€
	Obertures			25€/estructura	10	250€
	Peus			15,50€/peu	4	62€
	Total					507€
Cargols i juntes	Suport base			2€/unitat	8	16€
	Obertures laterals		A	2€/unitat	8	16€
			B	2€/unitat	8	16€
			C	2€/unitat	8	16€
	Obertures cúpula	Petites	A	2€/unitat	4	8€
			B	2€/unitat	4	8€
			C	2€/unitat	4	8€
			D	2€/unitat	4	8€
		Grans	A	2€/unitat	8	16€
			B	2€/unitat	8	16€
			C	2€/unitat	8	16€
		Motor			2€/unitat	24
	Peus		A	4€/unitat	1	4€
			B	4€/unitat	1	4€
			C	4€/unitat	1	4€
			D	4€/unitat	1	4€
	Total					208€
Vàlvules			9,25€/unitat	4	37€	
Agitador i motor	Agitador		400€/unitat	1	400€	
	Motor		850€/unitat	1	850€	
	Total					1250€
Resistència calefactora			35€/unitat	1	35€	
Sistema d'aeració	Anell ruixador		500€/unitat	1	500€	
	Compressor		34€/unitat	1	34€	
	Plat perforat		25€/unitat	1	25€	
	Manòmetre		10€/unitat	1	10€	
	Total					569€
pH-metre			85€/unitat	1	85€	
Termòmetre			120€/unitat	1	120€	
TOTAL						2811€

**Taula 5: Resum del cost del bioreactor i els seus elements**

Observant la Taula 5 que s'acaba de presentar, el preu final de construcció del bioreactor surt per 2811€. Aquest preu és orientatiu ja que pot variar en funció de la sofisticació del material que s'utilitza, i per tant podria ser que ens costés més o menys.

## 10.2. Elements de seguretat

A nivell de seguretat és necessari invertir en la compra de guants, ulleres de seguretat i bates de laboratori. Pel que fa al calçat i la protecció dels cabells, és responsabilitat dels operaris portar un calçat tancat i en cas de tenir els cabells llargs, lligar-los amb una cua o protegir-los amb una còfia.

Material	Preu unitari	Talles	Unitats	Preu total
Guants de làtex [68]	6,39€/paquet (100 unitats/paquet)	S	1	25,56€
		M	1	
		L	1	
		XL	1	
Ulleres de seguretat [69]	1,63€/unitat	-	10	16,30€
Bata [70]	12,50€/unitat	-	4	50€
<b>TOTAL</b>				<b>91,86€</b>

**Taula 6: Resum del cost del material de seguretat**

El preu final que s'ha d'invertir en material de laboratori és d'uns 92€ aproximadament, tal i com es mostra a la Taula 6.

Si s'observa la taula es veu que hi ha diferents unitats de cada producte, això és perquè els guants de laboratori és recomanable canviar-los cada dia, per tant se'n requereixen més unitats. Pel que fa a les ulleres de seguretat, segons el protocol establert aquestes no són intercanviables, de manera que cada operari ha d'utilitzar les seves pròpies ulleres, i en cas d'utilitzar-ne unes altres aquestes han d'haver-se esterilitzat prèviament per evitar contagi d'alguna malaltia als ulls.

En predir els càlculs d'unitats necessàries s'ha tingut present que la jornada laboral es pot dividir en dos torns, un de matí i un altre de tarda, amb quatre operaris per torn, de manera que hi haurà d'haver un mínim de vuit ulleres, de les quals sempre és recomanable tenir-ne un parell més per si de cas.

Finalment, pel que fa a la bata de laboratori és un element perfectament intercanviable, de manera que amb quatre unitats n'hi ha suficient.

## 10.3. Reactius

Per realitzar aquest projecte el laboratori haurà de disposar del llevat *Saccharomyces cerevisiae*, glutamat i glucosa, els quals es compraran en un laboratori extern, així com també de NaOH 1M per mantenir el pH de la reacció constant.

El preu d'aquests reactius no es tindrà en compte en el treball, ja que el que realment interessa és la construcció del bioreactor, i si en el futur es tira endavant el projecte, ja es pressupostaran aquests preus.

#### **10.4. Muntatge**

Un cop dissenyat el bioreactor i aprovat el projecte s'haurà de muntar, de manera que caldrà contractar a una empresa externa perquè realitzi aquesta operació. Aquesta empresa ja s'encarregarà de contractar als seus treballadors i establir un preu de muntatge.

Consultant altres projectes ja realitzats es tindrà en compte un cost de contractació pel muntatge d'uns 3000€ aproximadament.

#### **10.5. Cost del projecte**

Per acabar, es tindrà en compte el treball realitzat en dissenyar el projecte, en funció de les hores invertides. Establint un preu base aproximat de 15000€ per la contractació d'aquest projecte, essent el preu final tenint en compte tots els elements de seguretat i construcció del bioreactor que s'acaben de comentar de 20903€.

Tots els càlculs i els preus mencionats s'han extret de pàgines web que permeten comprar els productes online o bé s'han consultat en empreses i/o projectes ja realitzats, de manera que tots els preus ja tenen aplicat el 21% d'IVA.

## 11. Estudi de l'impacte ambiental

Una de les preocupacions més recents per part de les diferents empreses i comunitats científiques, és l'impacte ambiental com a conseqüència de les reaccions químiques que es duen a terme a nivell industrial per obtenir diferents productes químics.

Ja des d'un inici en aquest projecte s'ha plantejat l'obtenció d'etilè gràcies a vies naturals com seria a partir del llevat *Saccharomyces cerevisiae*, substituint a la llarga la tradicional via d'obtenció d'etilè utilitzant derivats del petroli, els quals són altament contaminants i contribueixen en el deteriorament del medi. Ara bé, també s'ha de tenir present que tot i obtenir etilè de manera natural, s'estan generant altres contaminants com seria el cas del CO<sub>2</sub>, el qual s'ha d'intentar reduir, o com a mínim controlar.

En el cas d'aquest treball per realitzar l'estudi de l'impacte ambiental, s'ha decidit efectuar una avaluació de les emissions que produirà l'operació del bioreactor dissenyat, considerant que en la destrucció dels productes sobrants no hi haurà emissions de CO<sub>2</sub>.

### 11.1. Càlcul de les emissions del procés

Per a calcular les emissions del procés s'han de calcular les emissions de CO<sub>2</sub> que generarà l'ús del bioreactor. A tal efecte es consideraran les emissions generades pel motor d'agitació i la resistència elèctrica. En el nostre cas, el motor té una potència de 2200 W, treballa 270 dies l'any durant 24 h al dia:

$$2,2 \text{ kW} \cdot 270 \text{ dies} \cdot 24 \text{ h} = 14256 \text{ kWh}$$

Eq.52

Seguidament es calcula el consum de la resistència. A tal efecte es considera l'energia necessària per a escalfar el lot des dels 25°C inicials fins als 30°C, temperatura òptima d'operació.

$$m \cdot c_e \cdot \Delta T = 500 \text{ kg} \cdot 4,1868 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \cdot 5 \text{ K} = 10467 \text{ kJ}$$

Eq.53

$$10467 \text{ kJ} \cdot 45 \text{ lots} \cdot \frac{1 \text{ kWh}}{3600 \text{ kJ}} \cong 131 \text{ kWh}$$

Eq.54

Per tant, el consum elèctric anual com a conseqüència de l'operació del reactor és de 14387kWh.

D'acord amb l'Oficina Catalana del Canvi Climàtic [72], per cada kWh de consum elèctric, es generen 302 g CO<sub>2</sub>:

$$14387 \text{ kWh} \cdot 302 \frac{\text{g CO}_2}{\text{kWh}} \cdot \frac{1 \text{ kg CO}_2}{1000 \text{ g CO}_2} \cong 4345 \text{ kg CO}_2$$

Eq.55

Amb totes aquestes dades, l'ús final del bioreactor durant un any tindrà un impacte sobre l'escalfament global de 4345 kg CO<sub>2</sub>.

## 11.2. Conclusions sobre els efectes de l'impacte ambiental

A nivell mediambiental el projecte no presenta riscos de contaminació, ja que tal i com s'ha anat comentant el reactor que s'ha realitzat és un disseny d'un prototip de planta pilot, de manera que les emissions que es puguin produir són mínimes en comparació a les produïdes a escala industrial.

Pel que fa als gasos que s'obtenen a partir de la reacció només el CO<sub>2</sub> és contaminant, ja que ni l'aire sobrant ni el vapor d'aigua es consideren gasos perjudicials pel medi ambient, i l'etilè és el producte que es recupera, el qual tampoc contamina.

En quan als reactius utilitzats la mescla de glucosa, glutamat i llevat tampoc contamina. El que sí que s'ha de vigilar i tenir cura és de neutralitzar el cabal de sortida, el qual presenta un caràcter àcid, i per tant s'ha d'abocar en un recipient ben embotellat per ser tractat degudament abans d'abocar-lo al medi ambient.

Amb tot el que s'acaba de comentar queda clar que el projecte és perfectament viable i respectuós pel medi ambient, ja que els nivells de contaminació que generen els gasos de CO<sub>2</sub> són molt baixos. Només caldria posar un filtre a la part final de la columna d'obtenció de gasos i amb això ja es reduirien els danys ocasionats pel CO<sub>2</sub> o altres possibles gasos que es poguessin despendre.

## 12. Planificació del projecte

	Setembre			Octubre				Novembre					Desembre				Gener			
	S37	S38	S39	S40	S41	S42	S43	S44	S45	S46	S47	S48	S49	S50	S51	S52	S1	S2	S3	S4
Recerca de la temàtica del projecte																				
Viabilitat del projecte																				
Interès i motivació																				
Teoria 1																				
Teoria 2																				
Teoria 3																				
Teoria 4																				
Elecció paràmetres de funcionament																				
Dimensionament bioreactor																				
Anàlisi de seguretat																				
Estudi econòmic																				
Estudi de l'impacte ambiental																				
Disseny bioreactor																				
Realització dels plànols i renders																				
Revisió general del projecte																				
Presentació del document																				
PowerPoint																				
Defensa oral del projecte																				



### 13. Conclusions

Un cop finalitzat el treball l'anàlisi final que se'n fa és positiu, ja que el projecte ha assolit de manera satisfactòria els objectius plantejats inicialment. En primer lloc s'ha trobat una alternativa viable que ens permet obtenir etilè de forma natural, sense la necessitat d'utilitzar productes derivats del petroli, i en segon lloc s'ha pogut dissenyar un bioreactor gràcies al programa Solidworks®, amb tots els elements necessaris per poder dur a terme aquest projecte.

El bioreactor que s'ha dissenyat és un model semblant al d'un digestor, i ens permet treballar en dues fases diferents, per una banda la fase líquida, la qual reacciona gràcies a l'agitació que es realitza a l'interior del bioreactor, i per l'altre la fase gas que ens interessa recuperar al final del procés.

El fong utilitzat per dur a terme la reacció és el llevat *Saccharomyces cerevisiae*, el qual en ser mesclat amb les quantitats adients de glutamat i glucosa, permet obtenir etilè de forma natural. La reacció presenta un caràcter àcid, amb un pH de 5 i es duu a terme a una temperatura de 30°C. Pel que fa al sistema motor, l'hèlix presenta una velocitat d'agitació de 300 rpm, essent la capacitat del recipient de 100 L de líquid i 50 L de gas.

El sistema és continu-alimentat, de manera que s'ha de procurar anar extraient el líquid sobrant a mesura que es va introduint més barreja a l'interior del reactor, això ens permet anar renovant el medi, i obtenir un major rendiment en la reacció.

Els resultats obtinguts demostren la sostenibilitat i rendibilitat econòmica del treball, essent el cost final del projecte de 20903 €.

Un dels aspectes més rellevants del treball és que gràcies als recursos d'informació utilitzats s'ha aconseguit trobar una via viable per obtenir etilè, la qual tot i no presentar valors molt elevats permet plantejar a les diferents comunitats científiques la possibilitat d'investigar més a fons aquest tema, i poder trobar a la llarga uns resultats millors que permetin substituir l'actual via d'obtenció d'etilè.

En quan a la seguretat, al tractar-se d'un experiment a nivell de planta pilot el reactor no presenta riscos greus, senzillament s'han de prendre les mateixes precaucions que es duen a terme en la realització de qualsevol experiment al laboratori.

Pel que fa a les emissions de CO<sub>2</sub> que es produeixen, aquestes són relativament petites ja que el projecte s'ha dissenyat tenint presents la qualitat dels productes obtinguts i la sostenibilitat a nivell de prevenció del medi ambient. Amb els càlculs presentats anteriorment s'ha vist que el motor presenta un consum elèctric anual de 14387kWh, que d'acord amb l'Oficina Catalana del Canvi Climàtic equival a un impacte sobre l'escalfament global de 4345 kg CO<sub>2</sub>.

Per acabar cal tenir en compte que no s'ha realitzat cap estudi experimental, per tant una possible alternativa de cara a futurs projectes seria provar experimentalment a nivell de laboratori l'eficàcia del bioreactor plantejat.

## **14. Agraïments**

Agraeixo la realització d'aquest projecte a Jordi Bou, el qual m'ha fet de tutor i m'ha guiat en la recerca d'informació, a la meva família per haver-me donat suport moral durant la realització del projecte, a la Laura Armengol per haver-me resolt alguns dels dubtes que tenia sobre el programa Solidworks®, i a la meva facultat per haver-me proporcionat l'ensenyament i les eines necessàries per poder dur a terme i finalitzar el projecte de manera satisfactòria.

## 15. Bibliografia

Les referències utilitzades per a realitzar el projecte són les que es descriuran a continuació. La utilització de les mateixes durant la redacció de la memòria ha estat indicada entre claudàtors al lloc corresponent.

### 15.1. Referències bibliogràfiques text

1. **Biorefineries:** [http://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com/upload\\_mm/3/7/5/cf7aa6b6-2140-46f2-b4ca-455f5c3eb547\\_de%20Jong%202015%20Biorefinery%20Concepts%20in%20Comparison%20to%20Petrochemical%20Refineries%20Book%20Chapter.pdf](http://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com/upload_mm/3/7/5/cf7aa6b6-2140-46f2-b4ca-455f5c3eb547_de%20Jong%202015%20Biorefinery%20Concepts%20in%20Comparison%20to%20Petrochemical%20Refineries%20Book%20Chapter.pdf) [En línia] 02/01/2017
2. **Biorefineries:** Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels, *Edited by: Nasib Qureshi, David Hodge and Alain Vertes*, 2014 ISBN: 978-0-444-59498-3
3. **Biorefineries:** <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444594983> [En línia] 02/01/2017
4. **Química sostenible:** [https://es.wikipedia.org/wiki/Qu%C3%ADmica\\_sostenible](https://es.wikipedia.org/wiki/Qu%C3%ADmica_sostenible) [En línia] 02/01/2017
5. **Química sostenible:** [http://www.ugr.es/~fgarciac/qsostenible\\_principios.html](http://www.ugr.es/~fgarciac/qsostenible_principios.html) [En línia] 02/01/2017
6. **La Gran Enciclopèdia en Català, Edicions 62**, 2007: Microorganisme, Vol. 13 pàg. 10242. ISBN 84-297-5441-5
7. **Microorganismes:** <https://www.sciencedaily.com/terms/microorganism.htm> [En línia] 02/01/2017
8. **Microorganismes útils:** Fongs de fermentació. <https://microorganismoseficientes.wordpress.com/tag/hongos-de-fermentacion/> [En línia] 02/01/2017
9. **Agustín Escardino, Àngel Berna:** Introducció a l'enginyeria dels reactors químics, <https://books.google.es/books?id=r0FH5bv1x3cC&pg=PA317&lpg=PA317&dq=cin%C3%A8tica+de+creixement+microbi%C3%A0&source=bl&ots=8bw9X1c0t0&sig=9gVPTSAMAb3nvQUyvbHvHnXdqw8&hl=ca&sa=X&ved=0ahUKEwi63LnF8lvPAhVMVxQKHcgODMkQ6AEIjAB#v=onepage&q=cin%C3%A8tica%20de%20creixement%20microbi%C3%A0&f=false> [En línia] 02/01/2017
10. **Cinètica de creixement microbià:** <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=SE9210302> [En línia] 02/01/2017
11. **Bioreactors:** <https://en.wikipedia.org/wiki/Bioreactor> [En línia] 02/01/2017
12. **Fermentadors:** <https://books.google.es/books?id=KwYWecPeE2YC&lpg=PA257&ots=TFeK3ZbQzc&dq=processos%20fermentatius&hl=ca&pg=PA421#v=onepage&q=processos%20fermentatius&f=false> [En línia] 02/01/2017
13. **Reactors:** <https://sites.google.com/site/bioingenieriauv15/unidad-2-biorreactores-y-su-aplicacion/2-1-reactor-tipo-batch> [En línia] 02/01/2017
14. **Factors físico-químics:** <http://www.apps.fst.vt.edu/extension/enology/extonline/Fermentationissues.html> [En línia] 02/01/2017
15. **Tipus de fermentadors:** <http://www.epsem.upc.edu/fermentador/introduccio%20tipus.html> [En línia] 02/01/2017

16. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry by Fritz Ullmann**, Wiley 2014: Ethylene, pàg. 5567
17. **Ethylene**: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene> [En línia] 02/01/2017
18. **Doreen Steffien, Christine Roßberg, Rica Kiehle, Martina Bremer, Steffen Fischer und Martin Bertau**: Direktsynthese von Bioethylen aus Weizenstroh, 2015  
DOI: 10.1002/cite.201500012
19. **Ethylene**: The ripening hormone <http://postharvest.tfrec.wsu.edu/pages/PC2000F> [En línia] 02/01/2017
20. **Henricsson, C., Jesus-Ferreira, M.C., Hedfalk, K., Elbing, K., Larsson, C., Bill, R.M., Norbeck, J., Hohmann, S., Gustafsson, L.**: Engineering of a novel *Saccharomyces cerevisiae* wine strain with a respiratory phenotype at high external glucose concentrations. Appl. Environ. Microbiol, 2005. 71, 6185–6192
21. **Carrie Eckert, Wu Xu, Wei Xiong, Sean Lynch, Justin Ungerer, Ling Tao, Ryan Gill, Pin-Ching Maness**: Ethylene-forming enzyme and bioethylene production. Eckert et al. Biotechnology for Biofuels, 2014. 7:33
22. **Ecker, J.R.**: The ethylene signal transduction pathway in plants. Science, 1995. 268, 667–675
23. **Griffioen, G., Anghileri, P., Imre, E., Baroni, M.D., Ruis, H.**: Nutritional control of nucleocytoplasmic localization of cAMP-dependent protein kinase catalytic and regulatory subunits in *Saccharomyces cerevisiae*. J. Biol. Chem, 2000. 275, 1449–1456.
24. **Altaf Qadira, Errol W. Hewettb, Peter G. Longa, David R. Dilley**: A non-ACC pathway for ethylene biosynthesis in *Botrytis cinerea*. Postharvest Biology and Technology 62, 2011. 314–318
25. **Fukuda, H., Ogawa, T., Tazaki, M., Nagahama, K., Fujiil, T., Tanase, S., Morino, Y.**: Two reactions are simultaneously catalyzed by a single enzyme: the arginine-dependent simultaneous formation of two products, ethylene and succinate, from 2-oxoglutarate by an enzyme from *Pseudomonas syringae*. Biochem. Biophys. Res. Commun, 1992. 188, 483–489.
26. **Fukuda, H.**, et al. Ethylene production by micro-organisms. Adv. Microb. Physiol, 1993. 35, 275–306.
27. **Chang Zhang & Zi-Han Wei & Bang-Ce Ye**: Quantitative monitoring of 2-oxoglutarate in *Escherichia coli* cells by a fluorescence resonance energy transfer-based biosensor. Appl Microbiol Biotechnol, 2013. 97:8307–8316// DOI 10.1007/s00253-013-5121-5
28. **Miho Sakai, Takahira Ogawa, Masayoshi Matsuoka, and Hide Fukuda**: Photosynthetic Conversion of Carbon Dioxide to Ethylene by the Recombinant Cyanobacterium, *Synechococcus* sp. PCC 7942, Which Harbors a Gene for the Ethylene-Forming Enzyme of *Pseudomonas syringae*. JOURNAL OF FERMENTATION AND BIOENGINEERING, 1997. Vol. 84, No. 5, 434-443.
29. **Katsuya Ishihara, Masayoshi Matsuoka, Takahira Ogawa, and Hide Fukuda**: Ethylene Production Using a Broad-Host-Range Plasmid in *Pseudomonas syringae* and *Pseudomonas putida*. JOURNAOL OF FERMENTATIOAN AND BIOENGINEERING, 1996. Vol. 82, No. 5, 509-511.
30. **Saccharomyces** **cerevisiae:**  
[https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Saccharomyces\\_cerevisiae](https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Saccharomyces_cerevisiae) [En línia]  
02/01/2017

31. ***Pseudomonas Putida***: [http://web.mst.edu/~microbio/bio221\\_2007/P\\_putida.htm](http://web.mst.edu/~microbio/bio221_2007/P_putida.htm) [En línia] 02/01/2017
32. **Wang JP, Wu LX, Xu F, Lv J, Jin HJ, Chen SF**: Metabolic engineering for ethylene production by inserting the ethylene-forming enzyme gene (efe) at the 16S rDNA sites of *Pseudomonas putida* KT2440. *Bioresour Technol*, 2010. 101:6404–6409.
33. **Chen X, Liang Y, Hua J, Tao L, Qin W, Chen S.**: Overexpression of bacterial ethylene-forming enzyme gene in *Trichoderma reesei* enhanced the production of ethylene. *Int J Biol Sci*, 2010. 6(1):96-106. doi:10.7150/ijbs.6.96.
34. **Sadanari Jindou, Yuki Ito, Natsumi Mito, Keiji Uematsu, Akifumi Hosoda, and Hiroto Tamura**: Engineered Platform for Bioethylene Production by a Cyanobacterium Expressing a Chimeric Complex of Plant Enzymes.  
Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya, 2014  
Aichi 468-8502 Japan.
35. **Biosíntesi de l'etilè**: <http://www.biopills.net/articoli/ripassiamo-aiuto-studio/fisiologia-vegetale/etilene-biosintesi-meccanismo-dazione-ed-effetti-fisiologici/> [En línia] 02/01/2017
36. **De Paepe, A., Van der Straeten, D.**: Ethylene biosynthesis and signaling: an overview. *Vitam. Horm*, 2005 72, 399–430.
37. **Perkinsveazie, PM; Huber, DJ; Brecht, JK**: Characterization of ethylene production in developing strawberry fruit. *PLANT GROWTH REGULATION*, 1995. Vol. 17, pàg. 33-39.
38. **Larsson, C., Pahlman, I.L., Ansell, R., Rigoulet, M., Adler, L., Gustafsson, L.**: The importance of the glycerol 3-phosphate shuttle during aerobic growth of *Saccharomyces cerevisiae*, 1998 Yeast 14, 347–357.
39. **Goto, M., Ishida, Y., Takikawa, Y., Hyodo, H.**: Ethylene production by the kudzu strains of *Pseudomonas syringae* pv. *phaeseolicola* causing halo blight in *Pueraria lobata* (Willd) Ohwi. *Plant Cell Physiol*, 1985. 26, 141–150.
40. **Nina Johansson, Paul Quehl, Joakim Norbeck and Christer Larsson**: Identification of factors for improved ethylene production via the ethylene forming enzyme in chemostat cultures of *Saccharomyces cerevisiae*. Johansson et al. *Microbial Cell Factories*, 2013. 12:89
41. **Albers, E., Larsson, C., Lide´ n, G., Niklasson, C., Gustafsson, L.**: Influence of the nitrogen source on *Saccharomyces cerevisiae* anaerobic growth and product formation. *Appl. Environ. Microbiol*, 1996. 62, 3187–3195.
42. **I. Pirkov, E. Albers, J. Norbeck, C. Larsson**: Ethylene production by metabolic engineering of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Metabolic Engineering* 10, 2008. 276–280
43. **Gancedo, J.M.**: Yeast carbon catabolite repression. *Microbiol*, 1998 Mol. Biol. Rev. 62, 334–361.
44. **Wiechert W, Mollney M, Petersen S, de Graaf AA**: A universal framework for 13C metabolic flux analysis. *Metab Eng*, 2001. 3:265–283.
45. **Youngmin Bae, Young In Kim**: Numerical modeling of anisotropic drag for a perforated plate with cylindrical holes. *CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE*, 2016. Vol. 149, pages 78-87.
46. **Biodigestor**: <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodigestor> [En línia] 02/01/2017

47. **Dimensions** **digestor** **anaeròbic:**  
<https://www.bdigital.unal.edu.co/7967/4/luisoctaviogonzalezsalcedo.20121.pdf> [En línia]  
02/01/2017
48. **Geometria** **biodigestor:** [www.monografias.com/trabajos82/biodigestores-campana/biodigestores-campana2.shtml](http://www.monografias.com/trabajos82/biodigestores-campana/biodigestores-campana2.shtml) [En línia] 02/01/2017
49. **TFM** **Aitor** **Diaz** **de** **Basurto,** **diseño** **digestor:**  
[https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/20647/TFM\\_AITOR%20DIAZ%20DE%20BASURTO.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/20647/TFM_AITOR%20DIAZ%20DE%20BASURTO.pdf?sequence=1&isAllowed=y) [En línia] 02/01/2017
50. **Disseny i construcció de bioreactors i plantes depuradores:** <http://www.aqualimpia.com/>  
[En línia] 02/01/2017
51. **Cilindre:** <https://ca.wikipedia.org/wiki/Cilindre> [En línia] 02/01/2017
52. **Casquet esfèric:** [https://es.wikipedia.org/wiki/Casquete\\_esf%C3%A9rico](https://es.wikipedia.org/wiki/Casquete_esf%C3%A9rico) [En línia]  
02/01/2017
53. **Classificació acers inoxidables:** <http://www.bonnet.es/clasificacionacerinox.pdf> [En línia]  
02/01/2017
54. **Vàlvules de bola:** <https://www.termometros.com/es/Valvula-de-bola-PN-60?gclid=CNTLpsXYoNECFYSfGwod3yUOsA> [En línia] 02/01/2017
55. **Agitadors:** <http://www.fluidmix-agitators.com/es/agitadores-serie-vpp3/> [En línia]  
02/01/2017
56. **pH-metre:** <http://www.yokogawa.com/solutions/products-platforms/process-analyzers/liquid-analyzers/ph-sensors/ph-and-orp-sensors-ph4or4-sensor-series/> [En línia]  
02/01/2017
57. **Termòmetre:** <http://www.hidrotuit.cat/term%C3%B2metre-port%C3%A0til-de-contacte-aigua-0> [En línia] 02/01/2017
58. **Tort Agell, Laia:** Disseny d'un bioreactor per a la producció de cel·lulosa bacteriana, setembre 2016.
59. **Fitxa tècnica de l'etilè:** [http://www.abellolinde.es/internet.lg.lg.esp/es/images/FDS-10021778-01-00-ES316\\_89369.pdf?v=2.0](http://www.abellolinde.es/internet.lg.lg.esp/es/images/FDS-10021778-01-00-ES316_89369.pdf?v=2.0) [En línia] 02/01/2017
60. **Preus bioreactor:** <https://www.google.es/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=fermentador&tbm=shop> [En línia] 02/01/2017
61. **Preus cargols:** [https://www.google.es/search?q=tornillo&client=firefox-b&source=lnms&tbm=shop&sa=X&ved=0ahUKEwifv9nw26DRAhXCtRQKHf9\\_BYAQ\\_AUICygE&biw=1366&bih=657#spd=8775624514123882791](https://www.google.es/search?q=tornillo&client=firefox-b&source=lnms&tbm=shop&sa=X&ved=0ahUKEwifv9nw26DRAhXCtRQKHf9_BYAQ_AUICygE&biw=1366&bih=657#spd=8775624514123882791) [En línia] 02/01/2017
62. **Preus vàlvules:** [https://www.google.es/webhp?sourceid=chrome-instant&rlz=1C1EODB\\_enES720ES720&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=v%C3%A0lvules+de+bola&tbm=shop](https://www.google.es/webhp?sourceid=chrome-instant&rlz=1C1EODB_enES720ES720&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=v%C3%A0lvules+de+bola&tbm=shop) [En línia] 02/01/2017
63. **Preus agitador i motor:** <http://www.linkindustrial.es/web/es/productos/agitadores-industriales/cabezales/tm/> [En línia] 02/01/2017
64. **Preus resistència calefactora:**  
[https://www.google.es/search?q=resist%C3%A8ncia+calefactora&client=firefox-b&source=lnms&tbm=shop&sa=X&ved=0ahUKEwi2x5fp3KDRAhWCxRQKHdofC64Q\\_AUICigD&biw=1366&bih=657#spd=5709464201476776571](https://www.google.es/search?q=resist%C3%A8ncia+calefactora&client=firefox-b&source=lnms&tbm=shop&sa=X&ved=0ahUKEwi2x5fp3KDRAhWCxRQKHdofC64Q_AUICigD&biw=1366&bih=657#spd=5709464201476776571) [En línia] 02/01/2017
65. **Preus sistema d'aeració:**  
[https://www.google.es/search?q=man%C3%B2metres+precios&rlz=1C1EODB\\_enES720ES720&espv=2&biw=1366&bih=658&tbm=shop&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwj3t6K](https://www.google.es/search?q=man%C3%B2metres+precios&rlz=1C1EODB_enES720ES720&espv=2&biw=1366&bih=658&tbm=shop&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwj3t6K)

Q\_NzQAhWLPxoKHWL-D4sQ\_AUIBygC&dpr=1#tbm=shop&q=compresor+de+aire [En línia] 02/01/2017

66. **Preus pH-metre:** [https://www.pce-instruments.com/espanol/instrumento-medida/medidor/ph-metro-kat\\_70091\\_1.htm](https://www.pce-instruments.com/espanol/instrumento-medida/medidor/ph-metro-kat_70091_1.htm) [En línia] 02/01/2017
67. **Preus termòmetre:** <https://www.termometros.com/es/termometro-para-laboratorio?gclid=CPvEnar13NACFZlaGwod9g4DBQ> [En línia] 02/01/2017
68. **Preus guants de làtex:** [https://www.google.es/search?q=guants+de+l%C3%A0tex&client=firefox-b&source=lnms&tbm=shop&sa=X&ved=0ahUKEwjVj6Xn3aDRAhUJPBQKHQMhCOMQ\\_AUICSgC&biw=1366&bih=657](https://www.google.es/search?q=guants+de+l%C3%A0tex&client=firefox-b&source=lnms&tbm=shop&sa=X&ved=0ahUKEwjVj6Xn3aDRAhUJPBQKHQMhCOMQ_AUICSgC&biw=1366&bih=657) [En línia] 02/01/2017
69. **Preus ulleres de seguretat:** [https://www.google.es/search?q=ulleres+de+seguretat&client=firefox-b&biw=1366&bih=657&tbm=shop&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwj2wfbY3aDRAhXDtRQKHRKcAusQ\\_AUICSgC](https://www.google.es/search?q=ulleres+de+seguretat&client=firefox-b&biw=1366&bih=657&tbm=shop&source=lnms&sa=X&ved=0ahUKEwj2wfbY3aDRAhXDtRQKHRKcAusQ_AUICSgC) [En línia] 02/01/2017
70. **Preus bata:** [https://www.google.es/search?client=firefox-b&biw=1366&bih=657&tbm=shop&q=bata+laboratori&oq=bata+laboratori&gs\\_l=serp.3...4102.6994.0.7250.11.11.0.0.0.123.1083.2j8.10.0....0...1c.1.64.serp..1.6.658...0j0i19k1j30i10k1.i9-LD3QAaYg](https://www.google.es/search?client=firefox-b&biw=1366&bih=657&tbm=shop&q=bata+laboratori&oq=bata+laboratori&gs_l=serp.3...4102.6994.0.7250.11.11.0.0.0.123.1083.2j8.10.0....0...1c.1.64.serp..1.6.658...0j0i19k1j30i10k1.i9-LD3QAaYg) [En línia] 02/01/2017
71. **Tutorial youTube per a la construcció d'un hèlix:** <https://www.youtube.com/watch?v=ijTqnTCxhOo> [En línia] 02/01/2017
72. **OFICINA CATALANA DEL CANVI CLIMÀTIC.** Nota Informativa Sobre la metodologia d'estimació del mix elèctric per part de l'Oficina Catalana Del Canvi Climàtic, 2016. [http://canviclimatic.gencat.cat/web/.content/home/reduex\_emissions/factors\_emissio\_associats\_energia/160219\_Nota-metodologica-mix\_cat.pdf, 2016]

## 15.2. Referències bibliogràfiques imatges

- 1.1 **Imatge esquema bioreactor** [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Esquema\\_biorreactor.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Esquema_biorreactor.png) [En línia] 02/01/2017
- 1.2 **Imatge d'un procés de biorefineria** <http://www.slideshare.net/StefanoMaronese/maronese-definitiva> [En línia] 02/01/2017
- 1.3 **Imatge d'un microorganisme** [http://www.maxisciences.com/micro-organisme/des-chercheurs-percent-les-mysteres-de-micro-organismes-meconnus\\_art30170.html](http://www.maxisciences.com/micro-organisme/des-chercheurs-percent-les-mysteres-de-micro-organismes-meconnus_art30170.html) [En línia] 02/01/2017
- 1.4 **Imatge de l'esquema de producció d'etilè a partir del craquing tèrmic** [http://medias.larousse.fr/archives/img/grande-encyclopedia/full/steam-cracking-vapocraquage\\_002.jpg](http://medias.larousse.fr/archives/img/grande-encyclopedia/full/steam-cracking-vapocraquage_002.jpg) [En línia] 02/01/2017
- 1.5 **Miho Sakai, Takahira Ogawa, Masayoshi Matsuoka, and Hide Fukuda:** Photosynthetic Conversion of Carbon Dioxide to Ethylene by the Recombinant Cyanobacterium, *Synechococcus* sp. PCC 7942, Which Harbors a Gene for the Ethylene-Forming Enzyme of *Pseudomonas syringae*. JOURNAL OF FERMENTATION AND BIOENGINEERING, 1997. Vol. 84, No. 5, 434-443.
- 1.6 **Imatge *Saccharomyces cerevisiae*** <http://danielseobiodiversity.blogspot.com/es/> [En línia] 02/01/2017



- 1.7 **Imatge *Pseudomonas Putida*** <http://www.mokkka.hu/drupal/en/node/2867> [En línia] 02/01/2017
- 1.8 **Molècula SAM** <https://blog-biosyn.com/2013/05/15/dna-methylation-and-analysis/> [En línia] 02/01/2017
- 1.9 **Sadanari Jindou, Yuki Ito, Natsumi Mito, Keiji Uematsu, Akifumi Hosoda, and Hiroto Tamura:** Engineered Platform for Bioethylene Production by a Cyanobacterium Expressing a Chimeric Complex of Plant Enzymes.  
Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya, 2014  
Aichi 468-8502 Japan.
- 1.10 **Cicle de la metionina** [https://es.wikipedia.org/wiki/Etileno\\_\(biolog%C3%ADa\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Etileno_(biolog%C3%ADa)) [En línia] 02/01/2017
- 1.11 **Molècula de la metionina** <https://es.wikipedia.org/wiki/Metionina> [En línia] 02/01/2017
- 1.12 **Albers, E., Larsson, C., Liden, G., Niklasson, C., Gustafsson, L.:** Influence of the nitrogen source on *Saccharomyces cerevisiae* anaerobic growth and product formation. Appl. Environ. Microbiol, 1996. 62, 3187–3195.
- 1.13 **Nina Johansson, Paul Quehl, Joakim Norbeck and Christer Larsson:** Identification of factors for improved ethylene production via the ethylene forming enzyme in chemostat cultures of *Saccharomyces cerevisiae*. Johansson et al. Microbial Cell Factories, 2013. 12:89
- 1.14 **I. Pirkov, E. Albers, J. Norbeck, C. Larsson:** Ethylene production by metabolic engineering of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. Metabolic Engineering 10, 2008. 276–280
- 1.15 **Imatge plats perforats** <http://languages.durit.com/es/productos-y-aplicaciones/molienda-mezclado-transporte-y-decapado/transporte/platos-perforados.html> [En línia] 02/01/2017
- 1.16 **Sensors de pH** <https://www.yokogawa.com/solutions/products-platforms/process-analyzers/liquid-analyzers/ph-sensors/> [En línia] 02/01/2017
- 1.17 **Termòmetre** <http://www.hidrotuit.cat/term%C3%B2metre-port%C3%A0til-de-contacte-aigua-0> [En línia] 02/01/2017

### 15.3. Bibliografia complementària

1. **Water Treatment Solutions.** MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE OXIGENO. <http://www.lenntech.es/biblioteca/index.htm> [En línia] 02/01/2017
2. **Gòdia F., A. i López J.; Casas C.:** Ingeniería bioquímica. Madrid: Ed. Síntesis, 1998
3. **Viscositat fluids** <http://fluidos.eia.edu.co/fluidos/propiedades/viscosidad/unidadesvis.html> [En línia] 02/01/2017
4. **Densitat fluids** [http://www.vaxasoftware.com/doc\\_edu/qui/viscoh2o.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/viscoh2o.pdf) [En línia] 02/01/2017
5. **Nienow, A.:** Stirred Bioreactor Engineering for Production Scale, Aerobic Fermentations: Part 2. Merrick and Co Technical Paper, Aurora (CO, USA), 2012.
6. **Yacob N. et al.:** Determination of viscosity-average molecular weight of chitosan using intrinsic viscosity measurement. JOURNAL OF NUCLEAR AND RELATED TECHNOLOGIES, 2013. 10, 39



7. **Gràfica que ens relaciona el número de Reynolds amb el número de potència**  
[https://www.google.es/search?q=pot%C3%A8ncia+consumida+en+tancs+agitats&rlz=1C1EODB\\_enES720ES720&espv=2&biw=1920&bih=970&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwijoMeL1b7RAhWCWBQKHye9BS0Q\\_AUIBigB&dpr=1#tbm=isch&q=potencia+en+funci%C3%B3+de+Reynolds&imgdii=1s73LADp\\_VzdVM%3A%3B1s73LADp\\_VzdVM%3A%3BWKd351J0xSG5FM%3A&imgcr=1s73LADp\\_VzdVM%3A](https://www.google.es/search?q=pot%C3%A8ncia+consumida+en+tancs+agitats&rlz=1C1EODB_enES720ES720&espv=2&biw=1920&bih=970&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwijoMeL1b7RAhWCWBQKHye9BS0Q_AUIBigB&dpr=1#tbm=isch&q=potencia+en+funci%C3%B3+de+Reynolds&imgdii=1s73LADp_VzdVM%3A%3B1s73LADp_VzdVM%3A%3BWKd351J0xSG5FM%3A&imgcr=1s73LADp_VzdVM%3A) [En línia] 02/01/2017
8. **Càlcul del número de potència**  
[http://sites.poli.usp.br/p/luiz.terron/agitacao\\_de\\_liquidos/textos\\_on\\_line/7\\_fermentacao/fermentacao\\_3.htm](http://sites.poli.usp.br/p/luiz.terron/agitacao_de_liquidos/textos_on_line/7_fermentacao/fermentacao_3.htm) [En línia] 02/01/2017

## 16. Annex I

Revisant alguns dels punts claus d'aquest treball, es va creure convenient justificar l'elecció del tipus d'agitador el qual s'ha descrit en la memòria del treball, a partir del càlcul de la potència requerida. En el següent apartat es fa esment dels valors utilitzats per a dur a terme el càlcul de la potència, destacant la importància del sistema d'aeració i l'agitador en la realització d'aquest treball.

### 16.1. Aeració

El procés d'aeració és crucial en tota fermentació aeròbica ja que, l'oxigen ha de ser subministrat en tot moment en el cultiu amb l'objectiu de mantenir una població activa. Aquest procés està caracteritzat pel coeficient de transferència d'oxigen entre la fase gas i la fase líquida, el qual es pot observar a la Fig. 63.

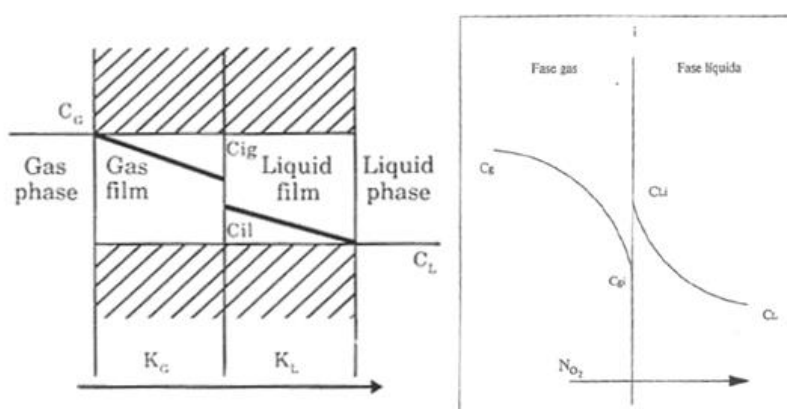


Figura 63: Esquema del transport d'oxigen des de la fase gas a la fase líquida [1]

### 16.2. Agitació

Un altre dels processos de gran importància en el disseny de bioreactors és el sistema d'agitació, el qual juntament amb el sistema d'aeració permetrà homogeneïtzar la mescla i fer que la concentració dels components sigui la mateixa a qualsevol punt del bioreactor.

Primerament, convé seleccionar el tipus d'agitador, el qual presentarà unes característiques o unes altres en funció de les velocitats d'agitació i els nivells de turbulència que es vulguin aconseguir.

En aquest cas es treballa a unes velocitats d'agitació de 300 rpm i s'ha considerat que el millor agitador és el que presenta un disseny en forma d'hèlix, útil per a líquids de baixa i mitjana  $\mu$ . Aquests agitadors presenten un flux axial paral·lel a les parets, amb una columna altament turbulenta i són especialment útils quan es desitgen corrents verticals, com seria el cas del bioreactor d'aquest treball, el qual consta de dues fases, per una banda la fase líquida i per l'altra la fase gas. Pel que fa al consum de potència, és força moderat.

Un altre punt a tenir en compte és la trajectòria del flux en l'agitador, ja que en cas de velocitats molt elevades s'hauria d'intentar evitar la formació del vòrtex a la superfície del líquid, instal·lant un sistema de deflectors o bé talla corrents. En aquest cas, al fer el disseny a nivell de planta pilot, utilitzant unes velocitats d'agitació relativament baixes i un agitador

d'hèlix, no s'ha cregut necessària la incorporació de deflectors. Ara bé, si es planteja de realitzar el projecte a escala industrial sí que s'hauria d'estudiar aquesta possibilitat, per evitar que el tipus d'agitació obstaculitzi la mescla.

### 16.3. Disseny estàndard del sistema d'agitació

Un cop seleccionat el disseny que presentarà l'hèlix s'han de definir les dimensions del sistema d'agitació, pel qual és necessari saber les dimensions bàsiques del bioreactor, les quals es corresponen amb una altura de 520 mm i un diàmetre de 490 mm.

Amb aquestes dades, si s'observa la Fig. 64 on es representen les proporcions i relacions geomètriques estàndard per a fermentadors industrials, es poden definir els diferents paràmetres que conformaran l'agitador com serien el nombre d'àleps, el diàmetre de l'agitador, la seva superfície, entre d'altres.

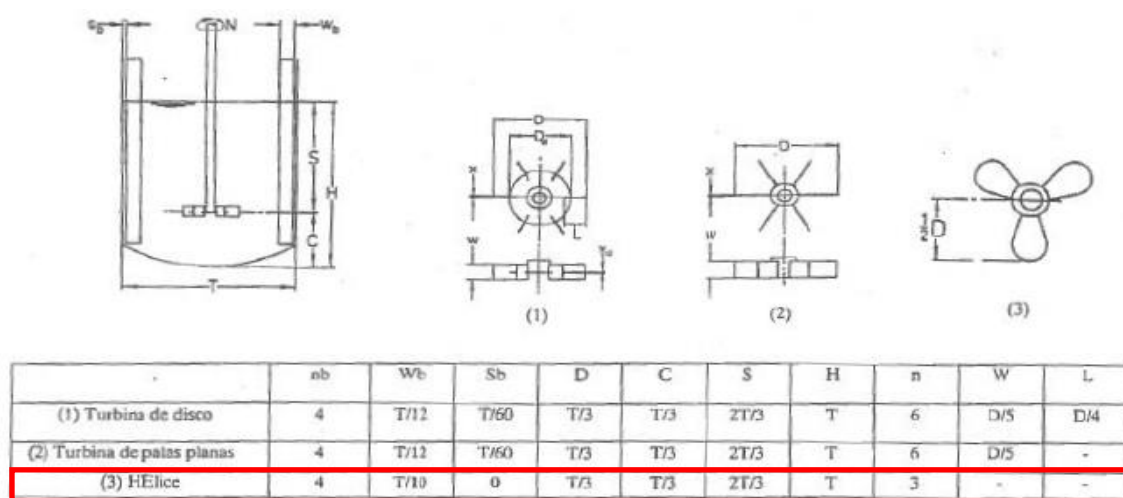


Figura 64: Relacions i proporcions geomètriques estàndard per a fermentadors industrials [2]

Seguidament es passaran a calcular els diferents paràmetres que conformaran l'agitador, a partir de la Fig.65:

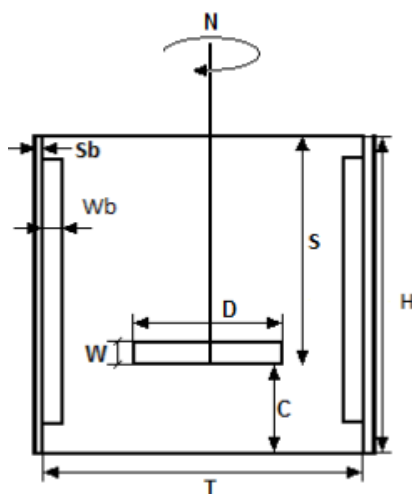


Figura 65: Esquema de la nomenclatura utilitzada per a dimensionar reactors [2]

Les dimensions del bioreactor tal i com s'ha comentat anteriorment són de 0,49 m de diàmetre i 0,52 m d'altura. El tanc no disposa de pantalles deflectores i les proporcions geomètriques dels diferents elements s'estableixen segons la Fig. 65.

Paràmetres	Nomenclatura	Fórmula	Valor numèric
Diàmetre del bioreactor	T	-	0,49 m
Altura del bioreactor	H	-	0,52 m
Número de deflectors	$n_b$	-	-
Deflectors	$W_b$	-	-
Separació paret- deflector	$S_b$	-	-
Diàmetre de l'agitador	D	$T/3$	0,163 m
Distància agitador-base del bioreactor	C	$T/3$	0,163 m
Longitud útil de l'agitador	S	$2T/3$	0,326 m
Número d'àleps	n	-	3
Amplada d'àlep	W	-	-
Longitud d'àlep	L	-	-

**Taula 7: Taula detallada del dimensionament dels components del sistema d'agitació**

#### 16.4. Càlcul del sistema d'agitació

Per a calcular l'agitació del sistema s'utilitza la relació que hi ha entre la potència consumida i les variables d'operació.

En quan a la potència absorbida durant l'agitació del sistema, aquesta pot representar-se mitjançant mòduls adimensionals, com seria el número de potència ( $N_p$ ). Aquest número de potència es pot relacionar amb mòduls adimensionals que descriuen el moviment del líquid a l'interior del tanc, com el número de Reynolds.

En aquest cas, estem treballant amb un sistema d'aeració en el qual s'introdueix aire en el medi líquid, reduint d'aquesta manera la potència necessària per a l'agitació. Aquesta disminució és deguda principalment a que els valors de la densitat i viscositat de la fase líquida disminueixen com a conseqüència de l'aparició de bombolles.[3]

Un dels paràmetres característics dels sistemes d'aeració és el *hold-up* o retenció de la fase gas ( $\epsilon_g$ ), que es defineix com el quocient entre el volum de gas en el fermentador i el volum total (gas + líquid):

$$\epsilon_g = \frac{V_g}{V_g + V_l} = \frac{50}{50 + 100} = 0,333$$

**Eq. 56**

On:

$\epsilon_g$ : retenció de la fase gas

$V_l$ : volum de líquid en el fermentador

$V_g$ : volum de gas en el fermentador

$V_F$ : volum del fermentador

Per tant, si se suposa que el fluid és una dispersió de bombolles, el sistema es comportarà com a un líquid amb una densitat  $\rho_g$ , menor a la del líquid ( $\rho$ ), que es pot relacionar amb la següent equació:

$$\rho_g = \rho \cdot (1 - \varepsilon_g) = 1000 \cdot (1 - 0.333) = 667 \text{ kg/m}^3$$

**Eq. 57**

Així doncs, la definició del número de potència és la següent:

$$N_p = \frac{P}{\rho_g \cdot N^3 \cdot D^5}$$

**Eq. 58**

$$Re = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho_g}{\mu}$$

**Eq. 59**

On:

$N_p$ : Número de potència

Re: Nombre de Reynolds

P: Potència absorbida pel sistema airejat ( $\text{ML}^2\text{T}^{-3}$ )

$\rho_g$ : densitat aparent del líquid ( $\text{ML}^{-3}$ )

$\rho_g=667 \text{ kg/m}^3$

N: velocitat d'agitació ( $\text{T}^{-1}$ )

N=300 rpm

D: diàmetre de l'impulsor (L)

D=0,163 m

Per a trobar la viscositat, s'ha considerat que el fluid presenta les mateixes propietats que l'aigua, de manera que a 30°C es defineix com el medi de treball amb una densitat de  $1000\text{kg/m}^3$ , i una viscositat de  $0,000798 \text{ kg/(ms)}$ , essent el nombre de Reynolds el que es mostra a continuació:

$$Re = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho_g}{\mu} = \frac{0,163^2 \cdot \left(\frac{300}{60}\right) \cdot 667}{0,000798} = 111037,11$$

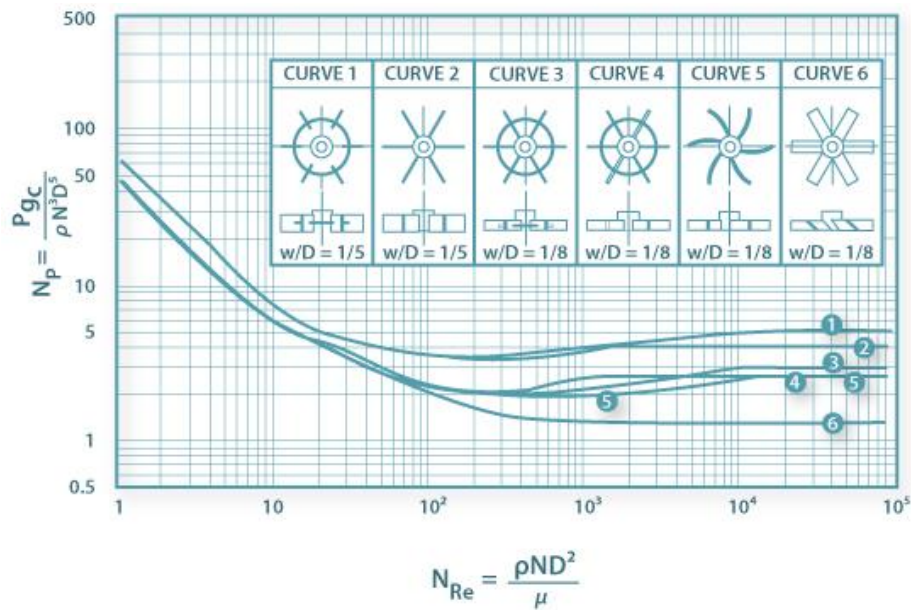
Aquest nombre de Reynolds ens indica que estem treballant en règim turbulent, dada molt important a l'hora de consultar els diferents valors a les gràfiques. [3][4]

En base als paràmetres de treball i les mesures de disseny del fermentador, es pot calcular la potència necessària per al nostre sistema i les mesures de l'agitador.

Primerament convé tenir en compte que el número de potència depèn del tipus d'agitador, les característiques del fluid, la mida i geometria del sistema d'agitació i la velocitat de rotació.

En aquest cas, observant la Fig. 66 i sabent que estem treballant en règim turbulent, amb un Reynolds de 111037,11 i que l'agitador es considera de pales inclinades (corba número 6 de la

Fig. 66), el valor del número de potència que s'obté és de 1,4 aprox. Valor que coincideix amb Perry, Manual del Ingeniero Químico, cap. 9.



**Fig. 66 Gràfica que ens relaciona el número de Reynolds i el número de potència [7]**

Adicionalment, amb l'objectiu de determinar les necessitats de potència en sistemes airejats es defineix un mòdul adimensional anomenat número d'aeració ( $N_a$ ). El valor del qual ens indica el grau de dispersió de les bombolles al voltant de l'impulsor.

$$N_a = \frac{Q_g}{N \cdot D^3} = \frac{4,33 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s}}{\frac{300 \text{ rpm}}{60 \text{ s}} \cdot \left(\frac{0,49 \text{ m}}{3}\right)^3} = 0,000199$$

**Eq. 60**

On:

$Q_g$ : cabal de gas ( $m^3/s$ )

$$Q_g = Q_{aire} = 0,26 \frac{L_{aire}}{\text{min}} \cdot \frac{0,001 \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 4,33 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s}$$

La relació entre la potència absorbida expressada amb el número de potència ( $N_p$ ) i el número d'aeració ( $N_a$ ) també es podria consultar en taules i gràfiques. [5][6]

Un cop obtingudes totes aquestes dades es pot calcular la potència absorbida aïllant l'eq. 53:

$$P = N_p \cdot \rho_g \cdot N^3 \cdot D^5$$

$$P = 1,4 \cdot 667 \cdot \left(\frac{300}{60}\right)^3 \left(\frac{0,49}{3}\right)^5 = 13,57 \text{ W}$$

La potència resultant presenta un valor relativament baix, de manera que s'ha considerat el fet d'obviar el càlcul de la densitat corregida i prendre el valor de  $1000 \text{ kg/m}^3$ , essent el nou càlcul de la potència de:

$$P = 1,4 \cdot 1000 \cdot \left(\frac{300}{60}\right)^3 \left(\frac{0,49}{3}\right)^5 = 20,34 \text{ W}$$

Aquest valor segueix sent relativament baix, de manera que s'acabarà considerant una velocitat d'agitació de 600 rpm, la qual no modifica el número de potència [8], obtenint una potència de:

$$P = 1,4 \cdot 1000 \cdot \left(\frac{600}{60}\right)^3 \left(\frac{0,49}{3}\right)^5 = 162,74 \text{ W}$$

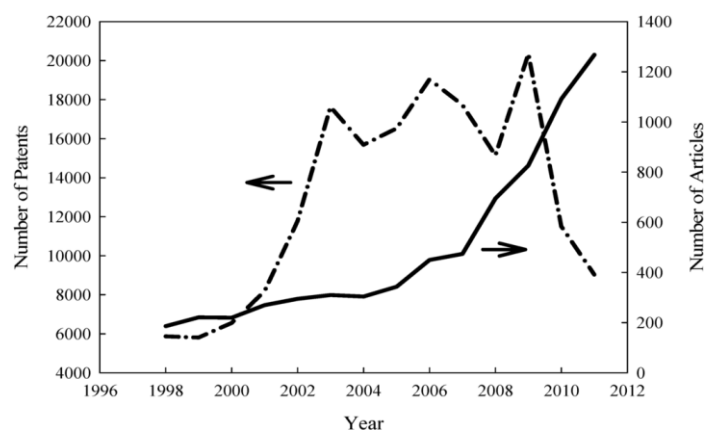
Finalment, tenint en compte que la potència ha de ser de mínim 163 W, es seleccionarà un agitador amb un motor de màxim 2200 W, com el descrit a la memòria del treball, per a tenir suficient marge de potència tenint en compte la baixada de rendiment en aquest tipus d'aparells i per fer front a altres possibles imprevistos.

## 17. Annex II

### 17.1. La fermentació de l'etilè a partir de la deshidratació catalítica d'etanol

Un dels mètodes més utilitzats al llarg de la història per obtenir etilè és via la deshidratació catalítica de l'etanol. Aquesta via va ser la més utilitzada, fins que la gran demanda d'etilè, a causa de les seves nombroses aplicacions com a polímer, per a obtenir-ne qualsevol tipus de plàstics, així com també a les seves propietats químiques com a surfactant que trobem en l'òxid d'etilè o l'etilenglicol, van requerir tècniques de producció més rentables, que van acabar essent substituïdes per a la producció d'etilè a partir del petroli.

Ara bé, la creixent preocupació a nivell mundial per l'estat del planeta i el creixent augment dels preus del petroli, ha fet que molts científics es replantegessin buscar noves alternatives a aquest mètode, de manera que en els darrers anys tal i com es mostra a la Fig. 67, s'han publicat nombroses patents en quan a les diferents vies d'obtenció d'etilè.



**Figura 67: Patents publicades en els darrers anys sobre les vies d'obtenció d'etilè**

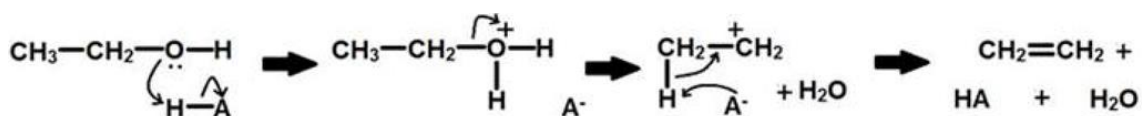
Fins al moment cap d'aquestes patents ha permès obtenir resultats suficientment rentables com per substituir l'obtenció d'etilè a partir del petroli, és per això que alguns científics s'han replantejat millor les tècniques ja existents com seria el cas de la deshidratació catalítica de l'etanol, el qual s'obté gràcies a processos de fermentació, utilitzant substrats renovables com serien la glucosa, el midó, entre d'altres.

La informació s'ha extret d'un article publicat en una revista del camp de l'enginyeria química titulada: "The Organization of Economic Cooperation and Development", la temàtica se centra en millorar el rendiment de l'etilè, tot reduint les temperatures de reacció, per poder-ne aplicar els resultats a nivell industrial.

El procés utilitzat per obtenir etilè presenta una selectivitat del 99,7% a 240°C, amb una esperança de vida de 630 h.

En la deshidratació catalítica de l'etanol per formar etilè, un catalitzador àcid protona primer el grup hidroxil, que surt com a molècula d'aigua. La base conjugada del catalitzador després desprotona el grup metil, i l'hidrocarbur es reorganitza en etilè. Aquest mecanisme s'il·lustra a la Fig.68 que apareix a la següent pàgina.





**Figura 68: Obtenció d'etilè gràcies a la deshidratació catalítica de l'etanol**

La reacció és endotèrmica, i com a conseqüència la temperatura de reacció òptima és bastant elevada, variant des de 180°C a 500°C. Això fa que els costos energètics necessaris per mantenir aquesta temperatura constant siguin molt majors, de fet les reaccions que requereixen èter dietílic o acetaldehid són afavorides fora del rang de temperatures que s'acaba d'indicar i això en fa disminuir el rendiment d'obtenció d'etilè.

Per aconseguir que la deshidratació de l'etanol fos més rendible, s'han estudiat diferents tipus de catalitzadors per augmentar el rendiment d'etilè, aconseguint una menor temperatura de reacció. Alguns d'aquests catalitzadors eren d'alúmina i òxids de metalls de transició, els quals han anat variant al llarg dels anys fins a l'actualitat, en què s'utilitzen altres catalitzadors els quals presenten una selectivitat major, com seria el cas de les zeolites.

Actualment al Brasil hi ha una planta d'etanol que es dedica a la producció d'etilè, la qual va començar la seva activitat el 2010 i és l'única planta que trobem d'aquest tipus a nivell comercial. La seva producció és de 200.000 tones d'etilè a l'any, una dada que resulta insignificant en comparar-la amb la producció d'etilè gràcies a les plantes de craqueig tèrmic, de les quals se'n mostra els diferents nivells de producció a la Taula 8.

Company	Location	Ton/year
<i>Steam-cracking plants</i>		
Formosa Petrochemical Corporation	Mailiao, Taiwan,	2,935,000
Nova Chemicals Corporation	Joffre, Alberta, Canada	2,811,792
Arabian Petrochemical Company	Jubail, Saudi Arabia	2,250,000
ExxonMobil Chemical Company	Baytown, TX, USA	2,197,000
ChevronPhillips Chemical Company	Sweeny, TX, USA	1,865,000
Dow Chemical Company	Terneuzen, Netherlands	1,800,000
Ineos Olefins & Polymers	Chocolate Bayou, TX, USA	1,752,000
Equistar Chemicals LP	Channelview, TX, USA	1,750,000
Yanbu Petrochemical Company	Yanbu, Saudi Arabia	1,705,000
Equate Petrochemical Company	Shuaiba, Kuwait	1,650,000
<i>Ethanol to ethylene plants</i>		
Braskem	Triunfo, Brazil	200,000
Dow Chemical Company	Santa Vitoria, Brazil (under construction)	190,000
Solvay Indupa	Santo Andre, Brazil	60,000

**Taula 8: Nivells de producció d'etilè en diferents plantes petroquímiques**

Per millorar-ne la producció i aconseguir que aquesta assoleixi uns valors més elevats, es creu que s'ha de millorar en el rendiment dels catalitzadors utilitzats, és per això que a continuació se'n presenten els més importants i se n'especifiquen les seves propietats.

#### 17.1.1. $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En primer lloc trobem  $\gamma$ -alumina, un dels catalitzadors més utilitzats en els darrers anys, del qual se n'estan buscant noves alternatives, ja que la seva temperatura de reacció és massa alta (450°C) i el rendiment d'etilè obtingut és relativament baix (80%).

Algunes d'aquestes alternatives són les proposades per la *Phillips Oil Company* (EUA), la qual utilitza  $\gamma$ -alumina tractat amb KOH i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la seva producció d'etilè, o bé la companyia *Halcon SD* (EUA), la qual ha aplicat el catalitzador MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> basat en *Syndol* a les seves instal·lacions. La investigació sobre més modificacions continua, amb *Doheim* que a l'any 2002 va proposar l'assoliment del 97% de conversió d'etanol a 300 °C, dopant el catalitzador amb Na<sub>2</sub>O i Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Al 2007 van investigar la capacitat catalítica del TiO<sub>2</sub> modificant  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalitzador de TiO<sub>2</sub> /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es va preparar barrejant pols de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial amb una solució de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A continuació, es va addicionar Tu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> i la solució de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tot eliminant SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> per rentat i centrifugació; el material es va assecat i calcinar per produir TiO<sub>2</sub> /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les proves de la capacitat catalítica van permetre obtenir un 99,4% de selectivitat d'etilè a 500 °C.

#### 17.1.2. HZSM-5

Un altre dels catalitzadors utilitzats és HZSM-5, el qual permet catalitzar la deshidratació d'etanol a etilè a temperatures més baixes (200 a 300 °C) i això fa que sigui comercialment més valuós i prometedor per a millores addicionals en l'eficàcia.

En aquest cas l'acidesa i la porositat de les zeolites són molt importants en la transformació de l'etanol en hidrocarburs. A 300 °C, l'HZSM-5 pot arribar a un nivell de conversió d'etanol de 98% i 95% de selectivitat d'etilè. El principal desavantatge de l'HZSM-5 és la seva acidesa, que en fa reduir la seva estabilitat i resistència a la coquitació. Com a solució, diferents científics; *Zhang* (2008) i *Ramesh* (2009), van trobar que la modificació amb fòsfor per reduir l'acidesa permetia mantenir una elevada selectivitat d'etilè (99,8%). Aquests resultats van permetre trobar un equilibri en la temperatura de reacció.

La HZSM-5 zeolita comercial es va impregnar amb H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, es va agitar i es va evaporar. Posteriorment es va assecat i calcinar per produir la P-HZSM-5 en diferents composicions, les quals van permetre aconseguir un 99,9% de selectivitat d'etilè amb un 100% de conversió d'etanol a 240 °C. D'altra banda, el catalitzador va ser capaç de mantenir la selectivitat d'etilè per sobre del 97% després de 72 h.

#### 17.1.3. Heteropoliàcids

Finalment les sals d'heteropoliàcid han atret l'atenció com a catalitzadors potencials a causa de les propietats multifuncionals que presenta la sal. En particular, Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ha demostrat tenir una alta capacitat catalítica, ja que és un catalitzador prometedor per a la deshidratació d'etanol a etilè, però la seva alta acidesa redueix la seva estabilitat. *Gurgul* al 2011 va investigar la influència de la composició a la superfície de l' Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, així com també la seva capacitat catalítica i estabilitat.

En aquest cas el catalitzador es prepara fent reaccionar nitrat de plata amb àcid tungstò-fosfòric, i la sal resultant s'asseca. A partir dels assajos catalítics, es va aconseguir assolir el

99,8% de selectivitat d'etilè amb un 2% d'humitat i 220 °C, però només al voltant del 70% de la conversió d'etanol. Amb un 9% d'humitat, la selectivitat d'etilè es va reduir a 99,2% als 220 °C, però la conversió d'etanol va augmentar a gairebé 100%. Per tant, es va acabar conclouent que la presència d'aigua estabilitza la composició a la superfície de la sal.

A continuació es mostra una taula resum (Taula 9) dels diferents catalitzadors utilitzats per obtenir etilè a partir de la deshidratació catalítica de l'etanol. La taula resum és interessant perquè permet comparar els diferents nivells de selectivitat amb la conversió d'etilè, així com també permet veure les diferents temperatures de reacció requerides.

Catalyst	Max ethylene selectivity	Ethanol conversion	Reaction Temperature	LHSV <sup>a</sup> / WHSV <sup>b</sup> / GHSV <sup>c</sup>	Lifespan, Stability
TiO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.4%	100%	360–500°C	26–234 h <sup>-1</sup> <sup>a</sup>	400 h, stable
0.5% La-2% P-HZSM-5	99.9%	100%	240–280°C	2 h <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	Very stable
Nano-CAT	99.7%	100%	240°C	1 h <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	630 h, very stable
Ag <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	99.2%	100%	220°C	6000 h <sup>-1</sup> <sup>c</sup>	Stable in 9% humidity
TPA-MCM-41	99.9%	98%	300°C	2.9 h <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	Very stable
STA-MCM-41	99.9%	99%	250°C	2.9 h <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	Stable
TRC-92	99.0%	70%	280°C	2.9 h <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	Very stable
SynDol (Halcon) (SD, USA)	96.8%	99%	450 °C	26–234 h <sup>-1</sup> <sup>a</sup>	Very stable

<sup>a</sup> liquid hourly space velocity (LHSV); <sup>b</sup> weight hourly space velocity (WHSV); <sup>c</sup> gas hourly space velocity (GHSV).

**Taula 9: Resum amb els diferents catalitzadors i la seva eficiència per obtenir etilè**

#### 17.1.4. Condicions de reacció

Un cop comentades les diferents millores que es poden aplicar en els catalitzadors, convé contrastar aquestes dades amb les condicions de reacció sobre la capacitat catalítica de les diferents espècies. Per exemple, un augment en la velocitat de reacció espacial permet reduir la conversió d'etanol i la selectivitat d'etilè. Altres canvis en les condicions de reacció inclouen la presència d'aigua en el reactor en forma d'humitat, això permet estabilitzar el catalitzador, però redueix la selectivitat d'etilè.

Alguns dels estudis d'optimització, mostren com el percentatge d'humitat proporciona una visió de si l'aigua actua o no, com a inhibidor dels catalitzadors en l'alimentació d'etanol, i si les instal·lacions s'han d'agregar per eliminar l'aigua abans que l'etanol pugui ser alimentat en els reactors. Per a tots els catalitzadors examinats, s'ha observat com en augmentar la temperatura augmenta la selectivitat d'etilè, fins arribar a una temperatura de reacció òptima, després de la qual l'augment de la temperatura redueix la selectivitat i estabilitat del catalitzador.

Per entendre-ho millor a continuació es mostra una taula comparativa (Taula 10) amb les diferents selectivitats de reacció que permet entendre millor el que s'acaba d'explicar.

Table 3. Effect of space velocity on catalytic ability of ethanol dehydration catalysts.				
Catalyst	Reaction Condition	Condition Setting	Ethanol Conversion	Ethylene Selectivity
TiO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Space velocity (LHSV)	52 h <sup>-1</sup>	100%	98%
		234 h <sup>-1</sup>	96%	97%
SAPO	Space velocity (WHSV)	2 h <sup>-1</sup>	100%	100%
		30 h <sup>-1</sup>	65%	20%
La-HZSM-5	Space velocity (LHSV)	0.5 h <sup>-1</sup>	100%	97%
		25 h <sup>-1</sup>	39%	100%

Table 4. Effect of humidity on catalytic ability of AgPW catalyst.				
Catalyst	Reaction Condition	Condition Setting	Ethanol Conversion	Ethylene Selectivity
AgPW	Humidity	2%	70% (470 K)	100% (470 K)
		10%	100% (470 K)	80% (470 K)
AgPW	Humidity	2%	75% (493 K)	100% (493 K)
		9%	100% (493 K)	99% (493 K)

**Taula 10: Resum amb les diferents propietats de cada catalitzador**

### 17.1.5. Les preocupacions industrials

A més de la recerca per a optimitzar la catàlisi en la deshidratació d'etanol, s'estan millorant altres aspectes per a obtenir etilè de manera sostenible. Un d'aquests aspectes de millora seria substituir els mètodes convencionals d'obtenció d'etanol a partir de combustibles fòssils o gas de síntesi, per altres vies com seria a partir del blat de moro o bé la fermentació en algues.

En aquest últim cas, en comparació amb la fermentació del llevat, l'etanol produït per les algues es pot extreure sense que aquestes es morin, ja que les algues poden créixer de manera contínua i produir etanol indefinidament. Com a resultat, la producció d'etanol a partir de les algues permet produir uns 6000 litres d'etanol l'any. L'únic problema d'aquesta recerca és que se centra molt en la producció d'etanol i no tan en la producció d'etilè que és el que realment ens interessa.

A nivell industrial també s'ha investigat l'aplicació dels reactors a microescala, substituint els reactors de llit fix convencionals. Aquest tipus de reactors permeten augmentar les relacions de superfície i volum, així com les capacitats de transferència de massa i de calor, essent la seguretat del procés i l'eficiència molt millors. Pel que fa a la selectivitat de l'etilè en aquests casos s'incrementa del 98,9% al 99,3% en el cas del TiO<sub>2</sub> / γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en condicions de reacció idèntiques.

El problema que presenta la implementació de reactors a escala reduïda és que per a satisfer les demandes comercials, el cost és molt superior respecte els reactors de llit fix que s'utilitzen en el moment.

Com a resum es pot dir que per a poder substituir els combustibles fòssils que s'obtenen del craqueig de vapor per a produir etilè, convé trobar una via renovable i rentable per a produir etanol i desenvolupar els catalitzadors adients per a dur a terme la reacció. A més a més, les empreses industrials, han de tenir presents els costos de producció, els costos energètics, la regeneració de catalitzadors, i el més important el rendiment final de la producció.